CHLORATION EN PHASE GAZEUSE DU BUTANE NORMAL INFLUENCE DES VARIABLES EXPÉRIMENTALES EN CHLORATION THERMIQUE ET PHOTOCHIMIQUE

PAR

GÉRARD LEVY

STRASBOURG 1967

N° d'ordre : 428/E
ARCHIVES CNRS AO 1784

THÈSES

PRÉSENTÉES

À LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR -ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

GÉRARD LEVY
Licencié - ès - Sciences
Ingénieur ENSCS
Maître Assistant à la Faculté des Sciences

PREMIÈRE THÈSE

CHLORATION EN PHASE GAZEUSE DU BUTANE NORMAL: INFLUENCE DES VARIABLES EXPÉRIMENTALES EN CHLORATION THERMIQUE ET PHOTOCHIMIQUE

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 9 octobre 1967 devant la Commission d'examen

MM. A. MAILLARD	Président
H. BENOIT	Examinateur
G. OURISSON	Examinateur
A. DELUZARCHE	Examinateur

Imprimé Berenz
Représentant : M. Kiefer – Nouvelle Cité 17 – 67 Lingolsheim

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE DE STRASBOURG
FACULTE DES SCIENCES

Doyen : Professeur J.H. VIVIEN

Doyens Honoraires : A. DANJON, A. KIRRMANN, P. LACROUTE, H.J.MARESQUELLE, G. MILLOT.

Professeurs Honoraires : P. DE BEAUCHAMP, L. BOISSELET, H. CARTAN, G. CERF, C. CHABAUTY, A. CHRETIEN, A. DANJON, J. DENY, Ch. EHRESMANN, M. FRECHET, H. GAULT, Mle S. GILLET, A. HEE, R. HOCART, A. KIRRMANN, G. LEMEE, P. L'HERITIER, A. LICHNEROWICZ, L. NEEL, Ch. SADRON, E. TERROINE, R. THIRY, H. VILLAT, H. WEISS, Et. WOLFF, J. YVON.

Maître de Conférences Honoraire : R. WEIL.

Professeurs :

H.J. MARESQUELLE	T.	Biologie végétale
A. ROUSSEL	T.	Calcul différentiel et intégral et théorie des fonctions
H. FORESTIER	T.	Chimie générale
J. ROTHE	T.	Physique du Globe
P. LACROUTE	T.	Astronomie
J.H. VIVIEN	T.	Zoologie et Embryologie expérimentale
A. MAILLARD	T.	Physicochimie du Pétrole
S. GORODETZKY	T.	Physique générale et Physique nucléaire
L. SACKMANN	T.	Mécanique des Fluides
J. BYE	T.	Chimie Physique
R. LOMBARD	T.	Chimie organique
Mle M. PEREY	T.	Chimie nucléaire
S. GOLDSZTAUB	T.	Minéralogie et Pétrographie
P. JOLY	T.	Biologie générale
H. BENOIT	T.	Physicochimie macromoléculaire
P. CUER	T.	Physique générale et Physique corpusculaire
G. MILLOT	T.	Géologie et Paléontologie
R. LECOLAZET	T.T.P.	Physique du Globe
H. SAUCIER	T.T.P.	Minéralogie
R. ROHMER	T.	Chimie minérale
Mle A. GAGNIEU	T.T.P.	Botanique
S. NIKITINE	T.	Physique générale
F. STUTINSKY	T.	Physiologie générale
B. WURTZ	T.T.P.	Chimie biologique
J. BRENET	T.	Electrochimie
G. OURISSON	T.T.P.	Chimie
Cl. LEVI	T.T.P.	Biologie générale
A. COCHE	T.T.P.	Physique nucléaire
R. CERF	T.	Physique générale
J. FRENKEL	T.T.P.	Mathématiques
P. TAGLANG	T.	Physique
J.P. LONCHAMP	T.T.P.	Physique
A. DELUZARCHE	T.T.P.	Chimie
J.B. DONNET	T.T.P.	Chimie Physique
R. ARMBRUSTER	T.T.P.	Physique
A. ROCHE	T.T.P.	Physique du Globe

L. HIRTH	T.	Microbiologie
A. SIGOT	P.S.C.	Zoologie
J. COGNE	T.T.P.	Géologie
A. FUCHS	T.	Mécanique rationnelle
A. GALLMANN	T.T.P.	Physique
P. MIALHE	T.T.P.	Physiologie animale
J.P. EBEL	T.	Chimie biologique
J. PARROD	T.T.P.	Chimie
R. WEY	T.T.P.	Chimie
Mme D. MAGNAC	T.T.P.	Physique
M. DAUNE	P.S.C.	Physique
J.P. ADLOFF	T.T.P.	Chimie nucléaire
D. BERNARD	T.T.P.	Méthodes mathématiques de la physique
M. ZISMAN	T.T.P.	Mathématiques
E. DANIEL	T.	Physique expérimentale
P. CHEVALLIER	P.S.C.	Physique
J. GREMILLARD	T.T.P.	Mathématiques
P. CARTIER	T.	Mathématiques M.P.C.
G. REEB	T.	Topologie
F. NORGUET	T.	Analyse supérieure
R. CHAUVIN	T.	Psychophysiologie
J. WUCHER	P.S.C.	Physique
Mme M. BRINI	P.S.C.	Chimie
G. PERNY	P.S.C.	Physique
R. BARO	P.S.C.	Physique
H. DURANTON	P.S.C.	Botanique
R. WEISS	T.T.P.	Chimie
P. FEDERLIN	T.T.P.	Chimie
J. LERAY	P.S.C.	Physique
J.P. SCHWING	P.S.C.	Chimie
M. SIESKIND	P.S.C.	Physique
G. MONSONEGO	P.S.C.	Physique mathématique
P. GABRIEL	T.T.P.	Mathématiques
C. WIPPLER	T.	Physicochimie des Hauts Polymères Industriels
P.A. MEYER	T.T.P.	Mathématiques
G. WEILL	P.S.C.	Physique
J.M. BLOCH	T.	Chimie
A. CLAUSS	P.S.C.	Chimie
R. OMNES	P.S.C.	Physique théorique
E. FOLLENIUS	P.S.C.	Zoologie
J. LUCAS	P.S.C.	Géologie

Professeurs associés :

S.R. DE GROOT	Physique nucléaire
K. VESELY	Physicochimie macromoléculaire

Maîtres de Conférence :

H. DANAN	Physique
Mme Chr. WINTER	Physique
J.P. EBERHART	Minéralogie
Mme D. CAGNIANT	Chimie

X. FERNIQUE	Mathématiques
J. STREITH	Chimie
J. WEIL	Chimie biologique
F. GAUTIER	Physique propédeutique
G. SUTTER	Physique électronique
D. FOATA	Mathématiques
J.L. VERDIER	Mathématiques
J.M. LEHN	Chimie
Cl. ROBERT	Physique

Maîtres de Conférences associés :

V. AVANISSIAN	Mathématiques
R.A. MASSY WESTROPP	Chimie organique

Secrétaire : G. SAINT-PE.

A MES PARENTS

Par leur dévouement sans limites et de nombreux sacrifices, ils m'ont donné la possibilité de poursuivre mes études et de réaliser ce travail

Qu'il me soit permis de leur exprimer ici ma profonde reconnaissance.

AVANT - PROPOS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie Organique Appliquée de la Faculté des Sciences de Strasbourg.

Je prie Messieurs les Professeurs A. DELUZARCHE et A. MAILLARD qui ont dirigé ce travail, de trouver ici l'expression de ma profonde gratitude pour leurs précieux conseils ainsi que pour tout ce qu'ils m'ont appris et permis d'apprendre.

J'exprime ma sincère reconnaissance à Madame le Professeur M. BRINI pour l'intérêt constant qu'elle a porté à mon travail et les nombreux conseils qu'elle m'a prodigués.

Je remercie vivement Messieurs les Professeurs H. BENOIT et G. OURISSON qui m'ont fait l'honneur de bien vouloir accepter d'examiner ce travail.

Je remercie enfin mes camarades de l'Institut de Chimie pour l'amitié qu'ils m'ont toujours manifestée, ainsi que Mesdames LIBS et MENNINGER et Mademoiselle SCHLEIFFER pour leur gentillesse et leur précieuse collaboration technique.

INTRODUCTION

Les composés possédant deux groupements fonctionnels fixés en bout de chaîne, présentent un indéniable intérêt pratique en raison des nombreuses réactions auxquelles ils sont susceptibles de se prêter, en particulier pour les polycondensations.

Nous avons étudié l'influence des conditions expérimentales sur l'orientation de la chloration par action directe du chlore sur le butane, dans le but initial d'obtenir, avec un rendement convenable, le dérivé α,ω dihalogéné.

L'halogénation d'un alcane peut être influencée par différents facteurs dont les principaux sont :

- la température
- la durée de contact
- les proportions de réactifs
- la lumière
- les initiateurs et catalyseurs.

Notre sujet a été limité à l'étude de la chloration thermique et photochimique, le rôle des catalyseurs faisant l'objet de travaux en cours dans nos laboratoires ou déjà publiés (1, 2). Des études sur les isomérisations et réarrangements de mono et dihaloalcanes (3) ont également été réalisées dans nos laboratoires. Notre travail constitue en conséquence une étape d'une étude d'ensemble sur l'halogénation des alcanes.

Nous avons choisi d'opérer en phase gazeuse en utilisant le chlore comme halogène. Ce dernier, gazeux à température ordinaire, est plus facile à manipuler que le brome (du point de vue réglage des débits par exemple), moins réactif et moins coûteux que le fluor dont l'emploi nécessiterait, en outre, l'utilisation d'un appareillage spécial.

Comme hydrocarbure, nous avons choisi le butane, également gazeux à température ordinaire, dont les dérivés chlorés ne sont pas

trop nombreux, tout au moins si l'on se limite au stade de la dichloration, et pour lequel la difficulté de substitution (qui croît avec la longueur de chaîne) n'est pas trop grande. De plus, dans l'éventualité d'une application industrielle, le chlore et le butane constituent des matières premières peu coûteuses.

Cet intérêt pratique possible mis à part, les résultats obtenus permettent de faire une étude théorique sur les positions préférentielles d'attaque en fonction des conditions opératoires.

Les travaux publiés, concernant l'halogénation des paraffines, ne décrivent que rarement, d'une manière systématique, les produits obtenus en variant les conditions expérimentales, en tout cas jamais complètement lorsqu'il s'agit d'hydrocarbures supérieurs au propane. De plus les matières premières de départ ne sont pas toujours bien définies et les produits obtenus ne sont pas toujours identifiés.

Nous pensons que l'intérêt de notre travail réside essentiellement dans le fait que, partant d'un hydrocarbure pur, nous avons réalisé une analyse systématique des produits principaux de sa réaction avec le chlore en essayant de ne faire varier qu'un seul facteur expérimental à la fois. Cela n'a pas toujours été possible, ainsi que nous le verrons, mais nous n'avons relevé aucune étude systématique analogue dans la bibliographie.

PARTIE THEORIQUE

CHAPITRE I

I. GENERALITES

Les recherches bibliographiques ont porté sur tout ce qui concerne l'halogénation des hydrocarbures saturés de C_1 à C_{12}. Elles nous ont permis de constater que, jusque vers 1950, en dehors des chlorations largement étudiées du méthane et de l'éthane, peu de travaux ont été réalisés dans ce domaine. Les premiers résultats apparaissent surtout dans les comptes-rendus de travaux de chercheurs russes, publiés à partir de 1953.

Les publications relatives à la chloration des alcanes jusqu'en 1934 ont été assez complètement résumées par ELLIS (4), puis par HASS et Mc BEE (5) et NELLES (6) jusqu'en 1937, par SOLODAR' et MARKIN (7) pour la période de 1937 à 1947, et enfin par SMOYLAN et coll. (8) jusqu'en 1958.

Ainsi que nous l'avons déjà signalé dans notre introduction, l'étude des réactions de substitution par halogénation directe d'hydrocarbures saturés en fonction des différents paramètres expérimentaux, n'avait pas été approfondie (les deux premiers termes des hydrocarbures exceptés). Ceci était essentiellement dû aux difficultés d'analyse des produits obtenus.

Cet obstacle est maintenant surmonté grâce à la chromatographie en phase gazeuse, qui permet en effet de réaliser qualitativement et quantitativement de telles analyses avec une précision au moins égale à celle obtenue par d'autres méthodes et en un temps incomparablement plus réduit.

II. MECANISMES DE LA CHLORATION DES HYDROCARBURES SATURES

On admet généralement que les chlorations thermiques et photochimiques sont des réactions radicalaires procédant essentiellement par mécanismes en chaînes. Sur la base de résultats expérimentaux

ceci a d'abord été constaté en 1931 par PEASE et WALZ (9) et confirmé par VAUGHAN et RUST (10) qui ont montré que la chloration du propane était fortement accélérée par la présence de composés générateurs de radicaux dans les conditions des expériences.

Deux mécanismes en chaînes ont été proposés (9, 10, 11, 12, 13, 14) pour la chloration thermique, mais seul le premier semble devoir être retenu (10).

Mécanisme I

A. Initiation :

1) $Cl_2 \longrightarrow Cl\cdot + Cl\cdot + 57{,}1$ kcal/mole

B. Propagation

2) $Cl\cdot + RH \longrightarrow R\cdot + HCl$ - (0 à 13 kcal/mole)

3) $R\cdot + Cl_2 \longrightarrow RCl + Cl\cdot$ - (21 à 27 kcal/mole)

C. Terminaison

4 a) $Cl\cdot + Cl\cdot \longrightarrow Cl_2$

4 b) $R\cdot + Cl\cdot \longrightarrow RCl$

4 c) $R\cdot + R\cdot \longrightarrow R_2$ (ou produits de dismutation)

Mécanisme II

A. Initiation

1) $Cl_2 \longrightarrow Cl\cdot + Cl\cdot + 57{,}1$ kcal/mole

B. Propagation

2) $Cl\cdot + RH \longrightarrow RCl + H\cdot +$ (11 à 18 kcal/mole)

3) $H\cdot + Cl_2 \longrightarrow HCl + Cl\cdot$ - 45 kcal/mole

C. Terminaison

4 a) $Cl\cdot + Cl\cdot \longrightarrow Cl_2$

4 b) $H\cdot + Cl\cdot \longrightarrow HCl$

4 c) $H\cdot + H\cdot \longrightarrow H_2$

Les valeurs approximatives des chaleurs de réaction indiquées, ont été déterminées à l'aide des chaleurs de dissociation de

Cl - Cl = + 57,1 kcal/mole

H - Cl = + 102,1 kcal/mole

R - H et R - Cl : valeurs, variables selon la nature du radical R, données par LANE, LINETT et OSWIN (15).

Le mécanisme II proposé semble moins probable que le premier pour les raisons suivantes :

1) les différents auteurs ayant étudié les chlorations d'alcanes n'ont jamais signalé avoir observé la formation d'hydrogène, ce qui serait la conséquence d'une réaction de terminaison probable

2) ainsi que le soulignent SMOYLAN et coll. (8) la réaction 2) du mécanisme II est endothermique alors que la réaction 2) du mécanisme I est exothermique, ce qui rend ce dernier thermodynamiquement plus probable.

Un troisième mécanisme a été proposé (10, 16) qui ne ferait pas intervenir les radicaux libres mais des collisions bimoléculaires du type

$$RH + Cl_2 \longrightarrow RCl + HCl$$

Ce mécanisme implique une activation préalable des molécules réagissantes et n'interviendrait que lorsque le chlore et l'hydrocarbure sont tous les deux suffisamment activés, c'est-à-dire à température élevée seulement (supérieure à 400°C) en chloration thermique.

En effet, pour des réactions de ce type, la théorie du complexe activé d'EYRING prévoit la rupture simultanée d'une liaison de chacune des molécules réagissantes, ce qui nécessite une énergie d'activation supérieure à celle nécessaire au mécanisme radicalaire. Selon ce dernier mécanisme, l'atome de chlore possède déjà une énergie suffisante pour provoquer la rupture de la liaison carbone - hydrogène, énergie qui peut être transmise à la molécule d'hydrocarbure.

La chloration photochimique se fait selon un mécanisme en chaînes analogue à celui proposé pour la chloration thermique, ce qui a été confirmé par des études expérimentales sur la photochloration du pentane en phase liquide (17, 18). Dans ce cas l'initiation se fait par absorption d'un photon par une molécule de chlore :

$$Cl_2 + h\nu \longrightarrow Cl\cdot + Cl\cdot$$

et les étapes de propagation et terminaison sont analogues à celles de la chloration thermique.

La photochloration avec des gaz purs peut conduire à des rendements quantiques très élevés (de l'ordre de 10^5).

A. Initiation des chaînes

a) Rôle de la température

Le chlore peut réagir sur les alcanes en absence de lumière, la vitesse de réaction étant fonction croissante de la température. Une élévation de température augmente l'agitation des molécules et entraîne, par l'augmentation du nombre de chocs, un accroissement de la quantité d'atomes de chlore activés ce qui favorise l'initiation des chaînes de réaction

$$Cl_2 \longrightarrow Cl\cdot + Cl\cdot \quad \text{par choc.}$$

Les chocs ont lieu soit entre molécules, soit le plus souvent au contact des parois.

b) Rôle de la lumière

La chloration des paraffines peut se faire à température ordinaire en présence de lumière solaire ou ultra-violette. Dans ce cas ce sont les photons qui entraînent la formation des atomes de chlore activés, par coupure homolytique de la molécule

$$Cl_2 + h\nu \longrightarrow Cl\cdot + Cl\cdot$$

La réaction est endothermique et nécessite une énergie de 57,1 kcal/mole: l'absorption d'un quantum de lumière ultraviolette proche du visible, fournit suffisamment d'énergie (environ 70 kcal/mole) (19) pour scinder la molécule en atomes. La longueur d'onde minimum nécessaire est de 4950 Å.

c) Rôle des initiateurs et des catalyseurs

Les générateurs de radicaux libres favorisent les chlorations car les radicaux libérés entraînent la formation des atomes de chlore activés. L'étape d'initiation se fait dans ce cas à des températures plus basses que celles nécessitées par l'initiation purement thermique (10)

$$A - Z \longrightarrow A\cdot + Z\cdot$$
$$Z\cdot + Cl_2 \longrightarrow Cl\cdot + Z\,Cl$$

D'autres composés, qui ne sont pas nécessairement générateurs de radicaux, peuvent favoriser les chlorations. Mais dans ce cas, le mécanisme peut être différent. ASINGER (20) a suggéré que la chloration catalytique pouvait se faire selon un mécanisme de substitution cationique, l'anion chlore se combinant au proton et le cation chlore à l'anion hydrocarbure.

$$\rightarrow C - H \longrightarrow \rightarrow C^- + H^+ \xrightarrow{Cl^+ + Cl^-} \rightarrow C - Cl + HCl$$

Notons que la dissociation hétérolytique d'une molécule de chlore en ions, nécessite une énergie très élevée (environ 270 kcal/mole (19)) ce qui rend ce mécanisme peu probable et n'exclut en aucune façon le mécanisme radicalaire.

d) Rôle des surfaces de contact

Les surfaces des parois du tube réactionnel et de son contenu éventuel affecte la chloration à la fois par effet initiateur et interrupteur de chaînes.

L'effet accélérateur de vitesse des réactions des parois de verre a été montré, pour la chloration thermique de l'éthane, par VAUGHAN et RUST (10) en faisant varier le rapport surface/volume du réacteur d'une part, et par introduction de laine de verre dans le réacteur d'autre part.

Nous relierons cette constatation au fait suivant signalé par la plupart des auteurs ayant étudié les chlorations: la réaction s'initie à température plus basse lorsque le tube réactionnel est rempli de garnissage inerte (par exemple débris ou anneaux de verre) que lorsqu'il est vide.

Ce rôle des parois a été expliqué par le fait que, lors de la chlorations des hydrocarbures, les radicaux alcoyles attaqueraient la surface de verre en donnant des groupements $\rightarrow$Si - O - R (21). En chloration thermique, lorsque les parois sont recouvertes de tels groupements alcoyles, la vitesse de réaction est plus grande car, selon les auteurs, ce film de produits non chlorés serait plus efficace pour l'initiation des chaînes que le "Pyrex" bien propre. Les auteurs expliquent ainsi l'existence d'une période d'induction (de 30 à 60 mm selon l'alcane) relative à la variation de la vitesse de chloration, la vitesse maximum étant atteinte lorsque le film est formé. L'existence d'un tel film a été montrée en constatant qu'un tube "Pyrex" dans lequel avaient été réalisées des réactions de chloration pendant une heure environ, ne pouvait plus être "mouillé" par l'eau ou même un mélange d'acides nitrique et sulfurique à 100°C (alors que ce tube initialement propre, pouvait l'être par ces mêmes réactifs). Par chauffage prolongé à 300°C, en présence d'un courant d'azote, il s'élimine des produits chlorés ayant été adsorbés par les parois, mais le film hydrophobe n'est pas affecté par ce traitement. Cependant ce film peut être détruit par chauffage à 300°C en présence d'oxygène ou par lavage avec une solution concentrée de potasse alcoolique.

L'étude des produits de décomposition du film par un tel traitement montre qu'il ne s'agit pas de produits chlorés, mais probablement de radicaux alcoyles du type $\geq Si - O - R$, qui sont hydrophobes et peuvent être détruits par oxydation à chaud ou par une solution de potasse alcoolique.

YUSTER et REYERSON (13) ont de plus montré, en étudiant la chloration du propane, que les surfaces pouvaient être "empoisonnées" (formation d'un dépôt brunâtre sur les parois après quelques heures d'expériences), ce qui entraîne une diminution de l'effet accélérateur des parois, donc de la vitesse de réaction. Cet empoisonnement serait dû à l'adsorption par les parois de chloropropanes qui, ainsi fixés, sont chlorés jusqu'à un degré très élevé ce qui diminue encore les possibilités de leur élimination car leur tension de vapeur est très basse. Ces produits correspondent sans doute à ceux éliminés par chauffage à 300°C du tube réactionnel (dans lequel ont eu lieu des réactions de chloration) en présence d'un courant d'azote, dans l'essai cité ci-dessus réalisé par CHAMBERS et UBBELOHDE (21).

La vitesse d'une réaction de chloration augmenterait donc à son début, lorsqu'on opère dans un tube de verre bien décapé, par suite de la formation de groupements $\geq Si - O - R$, puis diminuerait lorsqu'il y a empoisonnement des parois par adsorption de produits chlorés.

B. Rupture des chaînes

a) Rôle de l'oxygène

L'oxygène agit en interrompant les chaînes car il fixe les radicaux (1, 10). Il inhibe par conséquent les chlorations, particulièrement aux températures relativement basses en chloration thermique (inférieure à 300°C). Nous avons vérifié expérimentalement ce rôle inhibiteur de l'oxygène en chloration thermique, qui se manifeste de façon très sensible aux températures inférieures à 300°C surtout (moins de 1 % d'oxygène suffisent à arrêter totalement toute réaction). Par contre, au-delà de 300°C, la réaction ne semble plus être inhibée par de petites quantités d'oxygène. Ceci pourrait être dû, d'une part

à l'augmentation du nombre de radicaux formés et à l'énergie plus importante du système, et d'autre part au rôle de radicaux du type ROO. dont on suppose la formation dans ce cas et dont les produits de décomposition peuvent initier de nouvelles chaînes.

L'influence de l'introduction de petites quantités d'oxygène au cours de la chloration du butane a été étudiée par PICHLER (1) qui pense avoir mis en évidence un double rôle de cet additif selon la température à laquelle on opère :

- inhibiteur de chaînes, au-dessous de 300°C
- promoteur de chaînes au-delà de 300°C

b) Rôle des parois

En plus des effets déjà cités d'accélération des réactions grâce à la formation d'un film de groupements alcoyles, puis de diminution de cet effet dû à l'adsorption de produits chlorés, SMOYLAN (8) signale que les surfaces ont une grande influence sur la rupture des chaînes de réaction en phase gazeuse.

La rupture des chaînes sur les parois du réacteur doit être considérée comme la capture d'un radical par une surface solide pour former avec elle un composé chimique, pouvant être instable (22), et dont les auteurs ne précisent pas la nature. Ce mode d'interruption des chaînes a été mis en évidence expérimentalement par TRIFONOV (23) qui a montré que dans la réaction photochimique de l'hydrogène et du chlore, les atomes de chlore sont effectivement fixés par la paroi.

c) Terminaison de chaînes par réactions entre radicaux

Les chaînes de réaction peuvent, bien entendu, être interrompues par des collisions entre radicaux conduisant aux réactions du type :

$$Cl\cdot + Cl\cdot \longrightarrow Cl_2$$

$$R\cdot + Cl\cdot \longrightarrow RCl$$

$$R\cdot + R\cdot \longrightarrow R - R \text{ (ou dismutations)}$$

Ces réactions font disparaître les formes actives du milieu réactionnel, mais ne peuvent probablement se faire qu'à la suite d'un triple choc: lorsque deux radicaux entrent dans une zone d'influence mutuelle, l'énergie du système est égale ou supérieure à l'énergie de dissociation. La recombinaison ne peut se faire que si le système perd une partie de son énergie qui sera absorbée, soit par une troisième particule, soit par les parois.

C. Mécanismes de dichloration

En ce qui concerne la dichloration, deux mécanismes ont été suggérés par HASS et Mc BEE (12) à partir des dérivés monochlorés :

1) perte d'acide chlorhydrique suivie d'addition de chlore sur l'oléfine formée

$$C_n H_{2n+1} - Cl \longrightarrow C_n H_{2n} + HCl$$

$$C_n H_{2n} + Cl_2 \longrightarrow C_n H_{2n} Cl_2$$

2) substitution progressive

$$C_n H_{2n+1} - Cl + Cl\cdot \longrightarrow (C_n H_{2n} Cl)\cdot + HCl$$

$$(C_n H_{2n} Cl)\cdot + Cl_2 \longrightarrow C_n H_{2n} Cl_2 + Cl\cdot$$

Les auteurs précisent, sur la base de leurs résultats expérimentaux (chloration de propane et d'isobutane surtout) que la chloration thermique lente (durée de réaction longue) favorise le premier de ces deux mécanismes, alors que la chloration réalisée pour de courtes durées réactionnelles en phase liquide ou gazeuse et sans recyclage, ainsi que la chloration photochimique à basse température élimine ce mécanisme au bénéfice du second (règle 6). Ceci serait dû au fait que les oléfines formées peuvent réagir par addition avec le chlore lorsque la durée réactionnelle est grande, mais échappent à cette addition si cette durée est faible. En outre, pour les réactions à faible durée de réaction, la déshydrochloration des monochloroalcanes serait moindre.

Ces conclusions ont été formulées par leurs auteurs en observant la variation des proportions de dérivés α dichlorés.

A ces deux mécanismes de dichloration, nous avions pensé en ajouter un troisième, basé sur un double échange entre deux molécules d'un dérivé monochloré, mais il ne semble pas devoir être retenu :

$$2\ C_n\ H_{2n+1} - Cl \longrightarrow C_n\ H_{2n+2} + C_n\ H_{2n}\ Cl_2$$

Des essais réalisés dans nos laboratoires (3) montrent clairement que dans des conditions dynamiques semblables à celles auxquelles nous avons opéré, on n'observe aucun réarrangement ou isomérisation des monochlorobutanes. Seule une déshydrohalogénation partielle se produit à partir de 280°C, avec formation de butènes et d'acide chlorhydrique. Ce résultat présente au moins l'avantage de pouvoir justifier, dans notre cas, l'existence du mécanisme de dichloration par passage intermédiaire par un éthylénique.

Enfin, un autre mécanisme, analogue à celui déjà signalé pour la monochloration (10, 16), pourrait également être envisagé : la dichloration pourrait résulter de chocs entre molécules de chlore et de dérivé monochloré

$$C_n\ H_{2n+1}\ Cl + Cl_2 \longrightarrow C_n\ H_{2n}\ Cl_2 + HCl$$

ou même, mais avec une probabilité bien plus faible car elle implique une rupture simultanée de trois liaisons, entre molécules de chlore et d'hydrocarbure

$$C_nH_{2n+2} + Cl_2 \longrightarrow C_n\ H_{2n}\ Cl_2 + 2\ H \longrightarrow 2\ HCl$$

Nous avons vérifié sur des modèles moléculaires que cette dernière réaction était stériquement possible même pour former les dérivés 1,3 et 1,4 dichlorés. Mais l'énergie nécessaire pour réaliser directement l'une ou l'autre des réactions de ce type est grande.

III. CINETIQUE DE LA CHLORATION

A une température donnée, la vitesse d'une réaction est déterminée par l'énergie d'activation nécessaire à cette réaction: la vitesse de réaction sera d'autant plus grande que l'énergie d'activation nécessaire est faible. Les atomes d'hydrogène qui sont le moins "protonisés" (ou le plus "électronisés") seront substitués le plus rapidement par le chlore qui, en raison de son caractère électrophile, attaquera de préférence les liaisons à forte densité électronique.

L'étude de la facilité de séparation d'un atome d'hydrogène d'une molécule d'alcane ou de monochloroalcane peut ainsi contribuer aux prévisions d'orientation de la chloration. En réalité, nous pensons qu'il ne suffit pas de considérer la vitesse ou la facilité de formation d'un radical pour déterminer l'orientation de l'attaque, mais il faut tenir compte également de la stabilité du radical formé. Selon les conditions opératoires, ce seront toujours les radicaux les plus stables qui seront favorisés, surtout si leur durée de vie est suffisante pour permettre leur évolution vers une forme plus stable.

a) Vitesses de substitution pour la monochloration

Des résultats nous sont donnés par les règles 2 et 3 de HASS et Mc BEE (12), règles établies sur la base de résultats expérimentaux obtenus lors de l'étude de la chloration du propane, de l'isobutane, du pentane et de l'isopentane.

Règle 2

" Les atomes d'hydrogène, selon qu'ils sont liés à des atomes de carbone primaires (H_I), secondaires (H_{II}) ou tertiaires (H_{III}), sont toujours substitués à des vitesses qui sont dans l'ordre suivant : $V_{H_I} < V_{H_{II}} < V_{H_{III}}$". Ceci résulte des intensité des effets inducteurs négatifs (-I) qu'exercent les groupements alcoyles voisins sur l'atome de carbone considéré (24, 25). La réaction de substitution d'un atome d'hydrogène par un radical donné est d'autant plus facile que l'énergie de dissociation de la liaison C - H est plus faible.

En ce qui concerne la substitution des atomes d'hydrogène du butane par le chlore, les auteurs (12) ont établi que si l'on donnait la valeur unitaire à la réactivité à 300°C des atomes d'hydrogène H_I, on obtient la valeur 3,25 pour celle des atomes d'hydrogène H_{II} (et 4,43 pour les atomes H_{III} de l'isobutane). Ces réactivités ont été déterminées expérimentalement et sont, par conséquent, les résultantes de la facilité de formation des radicaux et de leur évolution ultérieure éventuelle avant réaction avec le chlore.

Des valeurs très voisines de celles indiquées ci-dessus, légèrement variables d'un hydrocarbure à l'autre, ont été déterminées à différentes températures par de nombreux auteurs (26, 27, 28, 29). Elles permettent de prévoir, à une température donnée et pour un hydrocarbure donné, les quantités relatives des différents dérivés monochlorés qui se formeront, à condition qu'il n'y ait pas polychloration en même temps.

ANSON et coll. (28) ont étudié les réactivités relatives des atomes d'hydrogène H_I , H_{II} et H_{III} du butane normal et de l'isobutane vis-à-vis des différents halogènes. Les halogénations ont été réalisées à 300°K sous l'influence de la lumière. Les réactivités relatives sont données dans le tableau I ci-dessous, dans lequel la réactivité des atomes d'hydrogène H_I a été choisie pour unité.

	H_I	H_{II}	H_{III}
F	1	1,1	1,4
Cl	1	3,9	5,1
Br	1	82	1600

TABLEAU I

Réactivités relatives des atomes d'hydrogène des alcanes vis-à-vis de la substitution par un halogène

Il résulte de ce tableau que, plus la réactivité du radical halogène est grande, plus la sélectivité d'attaque est faible. Ceci peut être la conséquence des moindres possibilités de réarrangement

des radicaux alcoyles lorsque leur réaction avec un radical halogène est très rapide.

D'autre part, une élévation de température augmente la réactivité donc diminue la sélectivité. Ceci explique la règle 3 de HASS et Mc BEE (10) reproduite ci-dessous.

Règle 3

" Lorsqu'on élève la température, les vitesses de substitution relatives des atomes d'hydrogène H_I, H_{II} et H_{III} tendent à se rapprocher du rapport 1 / 1 / 1 , que l'on opère en phase liquide ou gazeuse ".
Ce résultat a été retrouvé et confirmé ultérieurement par leurs auteurs (30) puis par d'autres auteurs (31, 32, 33) pour divers hydrocarbures.

LANCHEC, dans un travail récent (34), a déterminé le rapport R, quotient des vitesses de substitution des atomes H_I à celles des atomes H_{II}, pour plusieurs hydrocarbures (propane, n butane, n pentane, n hexane, n heptane, n décane et isooctane) à différentes températures. Si pour les alcanes jusqu'en C_5, ce rapport, inférieur à l'unité, croît constamment lorsque la température s'élève jusqu'à 450°C (ce qui est en accord avec la règle ci-dessus), il n'en est plus de même pour les hydrocarbures à nombre d'atomes de carbone supérieur (n hexane, n heptane, n décane). Pour ces derniers,R croît d'abord lorsque la température s'élève jusqu'à 250°C,puis décroît nettement. Pour les paraffines à longue chaîne, la règle 3 de HASS et Mc BEE ne serait donc pas respectée. L'auteur explique ce fait en supposant que l'élévation de température favorise un enroulement en spirale des chaînes hydrocarbonées normales à plus de 5 atomes de carbone: le rapprochement des groupements méthyles terminaux masquerait partiellement l'accessibilité de leurs atomes d'hydrogène, diminuant, par là même, la vitesse relative de formation du dérivé chloré primaire.

b) Vitesses de substitution pour la dichloration

Les réactivités relatives des atomes d'hydrogène sont modifiées, pour la dichloration, en raison de l'effet inducteur positif (+I), exercé sur la molécule par l'atome de chlore déjà fixé.

EWELL (35) a énoncé six règles de substitution relatives à la dichloration et l'on peut résumer les trois dernières, qui nous semblent plus particulièrement intéressantes, comme suit :

- la présence d'un atome de chlore dans la molécule de monochloroalcane entraîne, pour les atomes d'hydrogène restants, des modifications de leur vitesse de substitution par rapport à celle qu'ils ont dans la molécule d'hydrocarbure correspondante, lorsqu'ils sont portés par un type d'atome de carbone donné (primaire, secondaire ou tertiaire).

Pour les atomes d'hydrogène portés par un atome de carbone situé, par rapport à l'atome de chlore :

- en α, la vitesse de substitution est approximativement la même

- en β, la vitesse de substitution est fortement diminuée

- en γ, la vitesse de substitution est seulement légèrement inférieure.

Ces règles, établies par analyse des résultats expérimentaux de VAUGHAN et RUST (10, 36) étaient partiellement formulées en 1869 déjà par MARKOVNIKOV (37). Ce dernier, dans son étude sur l'influence mutuelle des atomes dans les molécules organiques, signalait que, lors de la chloration des alcanes, les atomes de chlore se fixent de préférence sur les atomes de carbone déjà substitués. Les travaux expérimentaux de TISHCHENKO (38) ont confirmé ultérieurement cette proposition. Des travaux récents (28, 29, 39, 40) confirment encore de manière plus précise les règles d'EWELL. Elles contredisent la règle 9 de HASS et Mc BEE (11) et les conclusions de ASH et BROWN (41, 42) disant que la présence d'un atome de chlore sur un atome de carbone tend à empêcher une nouvelle substitution sur celui-ci.

FREDRICKS et TEDDER qui ont étudié l'halogénation des halogéno-1 butane (39) et halogéno-2 butane (40) ont donné, par interprétation de leurs résultats expérimentaux, des valeurs comparatives de réactivités pour les atomes d'hydrogène des molécules de butane et de monohalogénobutane (tableaux II et III). Les essais ayant permis de déterminer ces valeurs ont été réalisés photochimiquement. Nous allons résumer les résultats obtenus ainsi que les interprétations données par leurs auteurs.

A - Chloration du chloro-1 butane

T°C	$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_3$				$CH_2Cl - CH_2 - CH_2 - CH_3$			
0	1	4,3	4,3	1	-	-	-	-
35	1	$3,9_5$	$3,9_5$	1	0,7	2,2	4,2	1
78	1	3,6	3,6	1	0,8	2,1	3,7	1
146	1	3,3	3,3	1	0,7	1,6	3,4	1

TABLEAU II

Réactivités relatives des atomes d'hydrogène des molécules de butane et de chloro-1 butane

Il ressort de ce tableau que :

1°) la présence de l'atome de chlore dans la molécule de chloro-1 butane diminue la facilité de substitution des atomes d'hydrogène portés par l'atome de carbone en β par rapport au chlore. Cet effet est accentué par élévation de température ce qui avait déjà été signalé par VAUGHAN et RUST (36). Ces derniers avaient constaté qu'au délà de 320°C, il ne se forme pratiquement plus de dichloro-1,2 butane et ASH et BROWN (41, 42) avaient suggéré que cet "effet vicinal" était dû à l'instabilité du radical $CH_2Cl - \dot{C}H - C_2H_5$.

HORNER et SCHLÄFER (29) ont également retrouvé ce résultat et montré que, bien que le dichloro-1,2 butane soit thermiquement moins stable que les autres dérivés dichlorés (décomposition de 13 % environ de ce composé à 300°C), cette instabilité particulière ne suffit pas à expliquer l'absence presque totale de ce composé à 320°C. Ils ont donc confirmé l'hypothèse de l'instabilité du radical intermédiaire par l'évolution suivante :

$$- CH_2 - CH_2Cl \xrightarrow[-HCl]{+Cl_2} - \dot{C}H - CH_2Cl \xrightarrow[-Cl_2]{+Cl^\cdot} - CH = CH_2$$

2°) la facilité de substitution des atomes d'hydrogène portés par le même atome de carbone que le substituant chlore, bien que légèrement diminuée, reste encore relativement grande. Cette réactivité relati-

vement importante serait due (43) à la stabilisation par résonance du radical $\dot{C}HCl-CH_2-CH_2-CH_3$

$$|\underline{\bar{C}l}\,|\,\underline{\dot{\underset{H}{C}}}\,|\,C_3H_7 \longleftrightarrow |\underline{\dot{C}l}\,|\,\underline{\bar{\underset{H}{C}}}\,|\,C_3H_7$$

3°) la position γ par rapport au chlore est légèrement activée. HORNER et SCHLÄFER (29) ont constaté, lors de l'étude de la chloration photochimique des chloro-1 propane, chloro-1 butane, chloro-1 hexane et chloro-1 octane, que la position (ω -1) des chloro-1 alcanes est toujours favorisée car elle correspond à celle de la plus forte densité électronique. Le chlore, réactif électrophile, la recherchera de préférence.

4°) La réactivité des atomes d'hydrogène portés par l'atome de carbone en δ par rapport au chlore est inchangée. Cette position est suffisamment éloignée du substituant pour ne pas être influencée.

B - Chloration du chloro-2 butane

T°C	$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_3$				$CH_3 - CHCl - CH_2 - CH_3$			
35	1	$3,9_5$	$3,9_5$	1	0,2	3,2	3,1	0,8
78	1	3,6	3,6	1	0,2	3,0	2,9	0,8

TABLEAU III

Réactivités relatives des atomes d'hydrogène des molécules de butane et de chloro-2 butane

L'étude de ce tableau a permis à ses auteurs (40) de constater que :

1°) la position la plus réactive vis-à-vis d'une nouvelle substitution par le chlore est celle correspondant à l'atome de carbone portant le substituant. La réactivité élevée de cette position a été attribuée à la plus grande stabilité du radical $CH_3 - \dot{C}Cl - CH_2 - CH_3$

2°) la réactivité des atomes d'hydrogène portés par les atomes de

carbone en β par rapport au chlore varie très différemment selon que l'on considère le carbone 1 ou le carbone 3 :

a) pour la position 1, la réactivité des atomes d'hydrogène est fortement diminuée (elle est environ 5 fois moindre que celle des atomes d'hydrogène correspondants de la molécule de butane)

b) pour la position 3, la réactivité des atomes d'hydrogène n'est que légèrement diminuée (de 20 % environ par rapport à celle des atomes d'hydrogène correspondants de la molécule de butane).

"L'effet vicinal" de désactivation se manifeste donc nettement pour la position 1, mais bien moins pour la position 3. Ces deux positions étant à la même distance du substituant déjà fixé, la désactivation due à l'effet inducteur (+I) de ce dernier devrait être la même. Les auteurs (40) attribuent cette différence à l'hyperconjugaison qui, à cause de la présence de l'atome de chlore, est très différente pour chaque position. La notion d'hyperconjugaison semble avoir perdu aujourd'hui l'intérêt dont elle bénéficiait il y a quelques années. Nous pensons qu'il est préférable de considérer que la différence de réactivité des deux positions considérées est due à la différence de stabilité des radicaux intermédiaires, le radical $CH_3-\underset{Cl}{\overset{}{CH}}-\dot{C}H-CH_3$ étant mieux stabilisé par effet donneur du groupement méthyle adjacent que le radical $\dot{C}H_2-\underset{Cl}{\overset{}{CH}}-CH_2-CH_3$.

3°) la réactivité des atomes d'hydrogène portés par l'atome de carbone 4 n'est que légèrement diminuée.

En résumé les chlorations d'alcanes sont essentiellement des réactions radicalaires, qui sont activées par tous les promoteurs de telles réactions (température, radiations, radicaux libres, etc...). Ce sont des réactions en chaînes dont la première étape est la dissociation de la molécule de chlore en atomes très réactifs. Ces derniers attaquent l'hydrocarbure, de préférence aux endroits de plus forte densité électronique, pour former un dérivé chloré. L'atome de chlore est régénéré et s'engage dans un nouveau cycle.

La chloration des hydrocarbures saturés est exothermique et la réaction peut se produire de manière explosive. Il est parfois nécessaire, pour contrôler la réaction, d'opérer en présence d'un diluant, inerte vis-à-vis de la chloration.

La réactivité des atomes d'hydrogène de l'hydrocarbure ou de ses dérivés monochlorés dépend de la nature des atomes de carbone auxquels ils sont liés et de la position de l'atome de chlore éventuellement fixé.

La disparition des formes actives met fin à la chaîne cinétique. Cette disparition peut se faire, soit par collision entre atomes activés ou radicaux, soit par capture de ces atomes ou radicaux par des impuretés, soit enfin par leur fixation suivie de leur recombinaison sur les parois de la chambre de réaction.

Dans certaines conditions, un mécanisme bimoléculaire purement thermique peut être envisagé.

La dichloration peut se faire, soit par substitution progressive, soit par élimination d'acide chlorhydrique suivie d'addition de chlore sur l'éthylénique ainsi formé. La nature et les proportions des dérivés dichlorés obtenus, dépendent généralement de la position du premier substituant, mais les conclusions relevées à ce sujet dans la littérature sont souvent divergentes.

Notons en outre que, lors des chlorations thermiques ou photochimiques, si les températures de pyrolyse ne sont pas atteintes, il n'y a pas réarrangement du squelette hydrocarboné (11).

CHAPITRE II

CARACTERISTIQUES GENERALES DE LA CHLORATION THERMIQUE DU BUTANE

La chloration thermique est essentiellement fonction des trois paramètres expérimentaux suivants, que nous avons essayé de faire varier de manière indépendante :

- température
- durée de contact
- rapport molaire butane/chlore.

Nous donnons ci-après quelques indications relatives aux conditions expérimentales, qui permettront d'éclairer certaines discussions. De plus amples détails sont donnés dans la partie expérimentale.

I. a) Température du réacteur.

Après des essais peu satisfaisants de divers systèmes de chauffage du tube réactionnel, nous avons réalisé et adopté un dispositif de chauffage grâce auquel la température du réacteur peut être fixée à la valeur désirée avec une précision de $\pm$ 2°C. Les températures indiquées dans les conditions opératoires décrites ultérieurement correspondent à celles du réacteur.

b) Température des gaz dans le réacteur.

Si nous avons pu réaliser un système de chauffage permettant d'avoir, le long des parois extérieures du tube, une température constante et assez bien définie, il ne nous a pas été possible de nous rendre maître de la température des gaz en réaction. Cette constatation a pu être faite en introduisant un thermocouple à l'intérieur du tube réactionnel et en le déplaçant le long de l'axe de ce tube. Nous avons ainsi pu observer des élévations de température, le plus souvent assez importantes, dues à l'exothermicité de la réaction et dont les représentations graphiques ont été désignées dans ce travail par l'expression "courbes de température". Celles-ci sont obtenues en portant en

abscisses la distance d en cm de l'entrée du réacteur à la soudure du thermocouple de mesure, et en ordonnées la différence $\Delta T°C$ entre la température des gaz en réaction en un point d'abscisse d du tube et celle qu'aurait, en ce même point, le butane circulant seul avec le même débit que le mélange réactionnel (voir par exemple graphiques 1 et 2).

Ces courbes montrent bien que la température est en réalité mal définie et une variation de la température du réacteur n'a parfois pas grande signification puisqu'il est impossible, dans nos conditions opératoires, de contrôler celle des gaz. Cependant, les courbes de température nous ont été utiles pour l'interprétation de certains résultats.

Notons encore ici que la différence de température Δt, définie ci-dessus, est toujours positive car la capacité calorifique du chlore (8,14 calories/degré/mole à 15°C (44)) est inférieure à celle du butane (26,67 et 40,76 cal/degré/mole à 72°C et 328°C respectivement (45)).

II. a) Durée de contact dans le réacteur

Nous avons déterminé les durées de contact en supposant, en première approximation, un écoulement laminaire des gaz dans le tube réactionnel. C'est le temps moyen pendant lequel une unité de volume du mélange réactionnel séjourne dans le tube. Ces durées ont été calculées connaissant le volume du réacteur d'une part et le débit gazeux d'autre part (une correction étant faite pour tenir compte de la dilatation des gaz en fonction de la température, en supposant les gaz parfaits). Nous avons supposé que l'erreur sur les durées de contact ainsi déterminées, peut atteindre 10 %.

b) Durée réactionnelle

L'observation des courbes de température nous montre que les durées de contact ne sont pas égales aux durées réactionnelles. Nous devons en effet admettre l'existence d'une zone réactionnelle, souvent assez étroite, et dont les limites sont mal définies. Elles se situent

vraisemblablement entre le début de la courbe et le sommet du "pic" de température. C'est probablement dans cette zone réactionnelle qu'a lieu la majorité des réactions. En peut, en première approximation, admettre que dans cette zone, la pente de la tangente à la courbe de température est une fonction directe de la vitesse de réaction, tout au moins du point de vue comparatif.

Au-delà du maximum de la courbe se situe une zone de retour vers la température du réacteur, dans laquelle les réactions peuvent éventuellement se poursuivre si les deux réactifs de départ ne sont pas encore totalement consommés, ou si l'un des réactifs restants peut réagir sur les produits de la réaction (cas d'un excès de chlore par exemple).

Nous pensons cependant que, lorsqu'on opère avec un excès de butane ou même des quantités égales des deux réactifs, la part des réactions se faisant dans cette zone est faible ou nulle.

Les variations relatives de la durée réactionnelle sont données par les variations de longueur de la zone de réaction.

III. Rapport molaire butane/chlore

Cette variable expérimentale est bien définie grâce à un étalonnage préalable des débitmètres utilisés. Le mélange réactionnel, dans les proportions désirées, est homogénéisé préalablement à son admission dans le réacteur. Ceci peut constituer un inconvénient puisque le mélange est réalisé à température ordinaire et introduit "à froid" dans le réacteur. Il y a donc obligatoirement une période d'induction, mal définie, nécessaire au chauffage du mélange: la température de début de chloration peut être atteinte avant que le mélange ne soit parvenue à la température désirée. LANCHEC (34, 46) préconise de préchauffer séparément les gaz et de les faire réagir "à chaud" dans le réacteur mais on peut craindre que, dans ce cas, le rapport molaire butane/chlore soit très mal défini puisque les gaz réagissent avant que le mélange ne soit homogène. Il y aurait donc des gradients de concentration, ce qui semble confirmé par le fait que LANCHEC observe fréquemment des réactions explosives aux températures supérieures à

280°C pour un rapport molaire butane/chlore compris entre 4,5 et 5,5 , alors que nous n'avons observé ce phénomène que pour des rapports inférieurs à l'unité et ceci, quelle que soit la température.

IV. Produits de la réaction

En plus de l'excès de butane ou de chlore (s'il y a lieu) que l'on retrouve partiellement dans les gaz non condensés et partiellement à l'état dissous dans les produits condensés, et de gaz chlorhydrique, nous obtenons dans tous les cas les deux dérivés monochlorés et les six dérivés dichlorés du butane normal.

Pour les concentrations en chlore les plus fortes et les températures les plus élevées, on obtient parfois, en quantités variables, des dérivés du butane d'un degré de chloration supérieur à deux, des produits de craquage du butane et de ses dérivés chlorés ainsi que des produits de chloration et déshydrochloration de ces derniers. Nous avons identifié les composés suivants : méthane, éthane, éthylène, propane, propène, butènes, chlorobutènes (dont le chloro-1 butène-2 et le chloro-3 butène-1), sous produits qui peuvent également donner des dérivés chlorés. Certains d'entre eux provenant du méthane, de l'éthane et du propane ont été observés (chlorures de méthyle, de méthylène, d'éthyle, de propyle et d'isopropyle).

V. Transformation des réactifs

Lorsque nous avons réalisé les réactions pour des rapports molaires butane/chlore supérieurs ou égaux à l'unité, nous ne retrouvons généralement pas de chlore à la sortie du tube sauf dans les cas où la zone réactionnelle (que l'on peut suivre grâce aux courbes de température) se situe partiellement hors du réacteur.

En présence d'excès de chlore, le butane est toujours totalement transformé.

CHAPITRE III

ETUDE DE LA CHLORATION THERMIQUE DU BUTANE

Cette étude a été subdivisée en trois parties :

1°) Etude de la réaction pour des rapports molaires butane/chlore supérieurs ou égaux à l'unité.

2°) Etude de la réaction pour des rapports inférieurs à l'unité mais en présence d'une proportion constante d'azote.

3°) Etude de la réaction en présence d'une proportion variable d'azote.

1ère Partie - Chloration thermique du butane pour des rapports molaires butane/chlore supérieurs ou égaux à l'unité

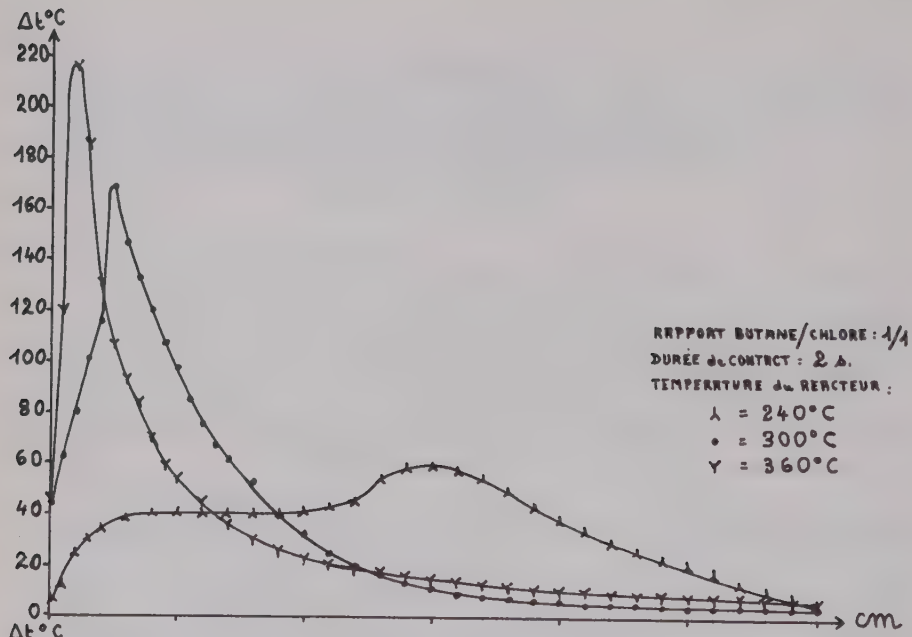
Les rapports molaires pris en considération sont : 1/1 , 2/1 , 3/1 , 4/1 , 5/1.

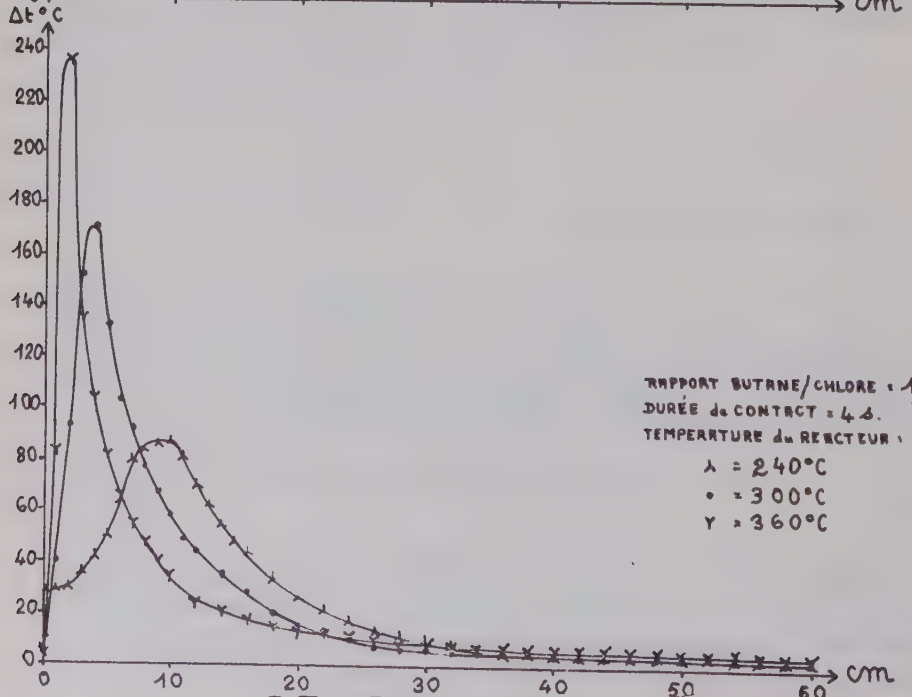
A - Influence de la température

Le choix de l'intervalle de température dans lequel nous avons opéré (200°C - 400°C) est imposé par le fait que la réaction ne s'initie généralement pas en-dessous de 200°C dans le domaine des durées de contact étudié et qu'au delà de 400°C une proportion non négligeable des produits de la réaction est détruite par pyrolyse.

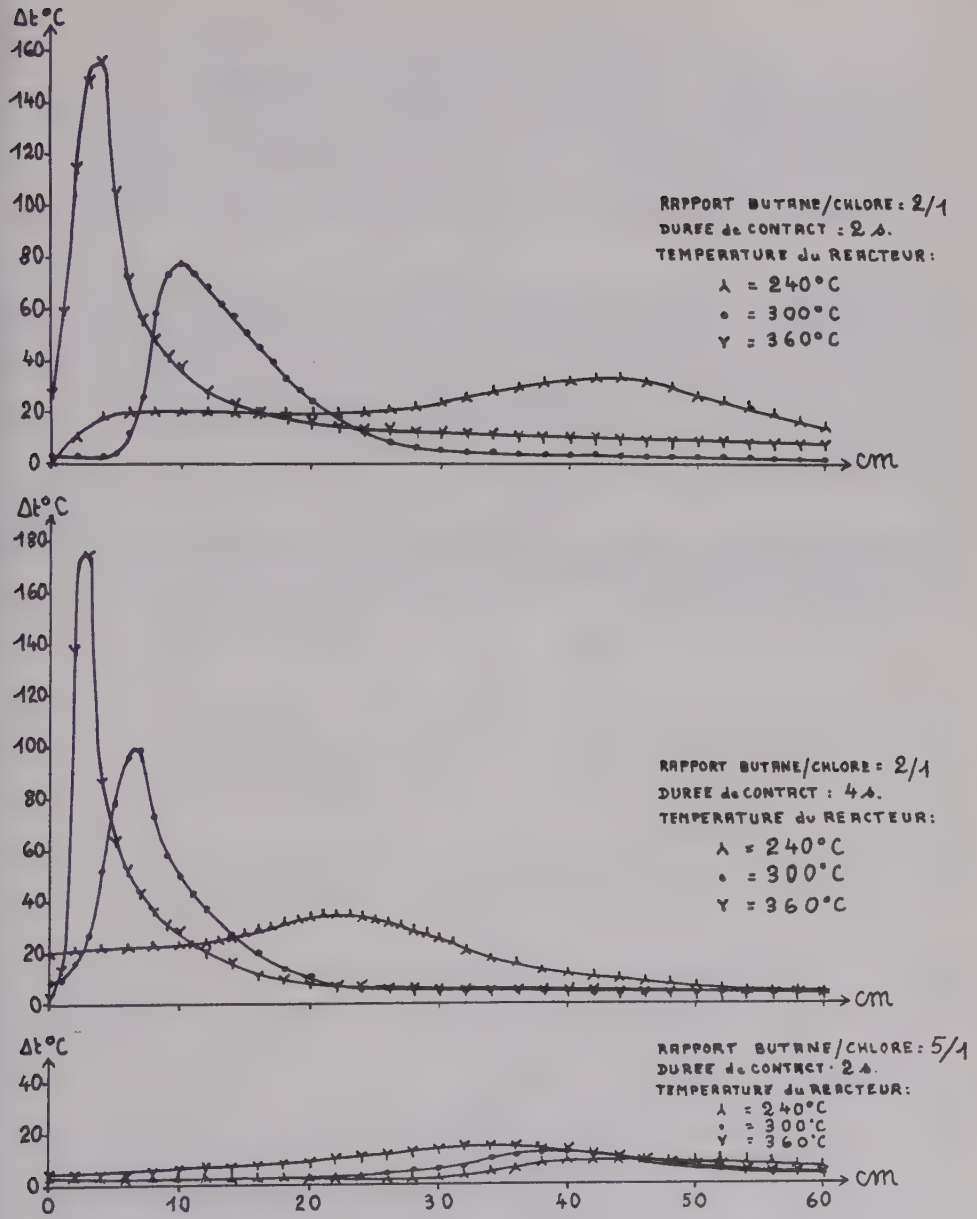
Les résultats obtenus sont groupés dans les graphiques ci-dessous :

a) Graphiques 1 et 2 - Courbes de température. Nous n'avons donné, à titre d'exemple, que les courbes relatives aux températures de 240, 300 et 360°C pour une durée de contact de 2s et 4s et des rapports butane/chlore = 1/1 , 2/1 et 5/1. Sur ces deux graphiques, les courbes


Δt°C
220
200
180
160
140
120
100
80
60
40
20
0
cm
RAPPORT BUTANE/CHLORE : 1/1
DURÉE de CONTACT : 2 s.
TEMPERATURE du REACTEUR :
λ = 240°C
• = 300°C
Y = 360°C


Δt°C
240
220
200
180
160
140
120
100
80
60
40
20
0
0
10
20
30
40
50
60
cm
RAPPORT BUTANE/CHLORE = 1/1
DURÉE de CONTACT = 4 s.
TEMPERATURE du REACTEUR :
λ = 240°C
• = 300°C
Y = 360°C

GRAPHIQUE 1


Δt°C
160
140
120
100
80
60
40
20
0
cm
RAPPORT BUTANE/CHLORE : 2/1
DUREE de CONTACT : 2 s.
TEMPERATURE du REACTEUR :
λ = 240°C
• = 300°C
Y = 360°C
Δt°C
180
160
140
120
100
80
60
40
20
0
cm
RAPPORT BUTANE/CHLORE : 2/1
DUREE de CONTACT : 4 s.
TEMPERATURE du REACTEUR :
λ = 240°C
• = 300°C
Y = 360°C
Δt°C
40
20
0
cm
RAPPORT BUTANE/CHLORE : 5/1
DUREE de CONTACT : 2 s.
TEMPERATURE du REACTEUR :
λ = 240°C
• = 300°C
Y = 360°C
0
10
20
30
40
50
60

GRAPHIQUE 2

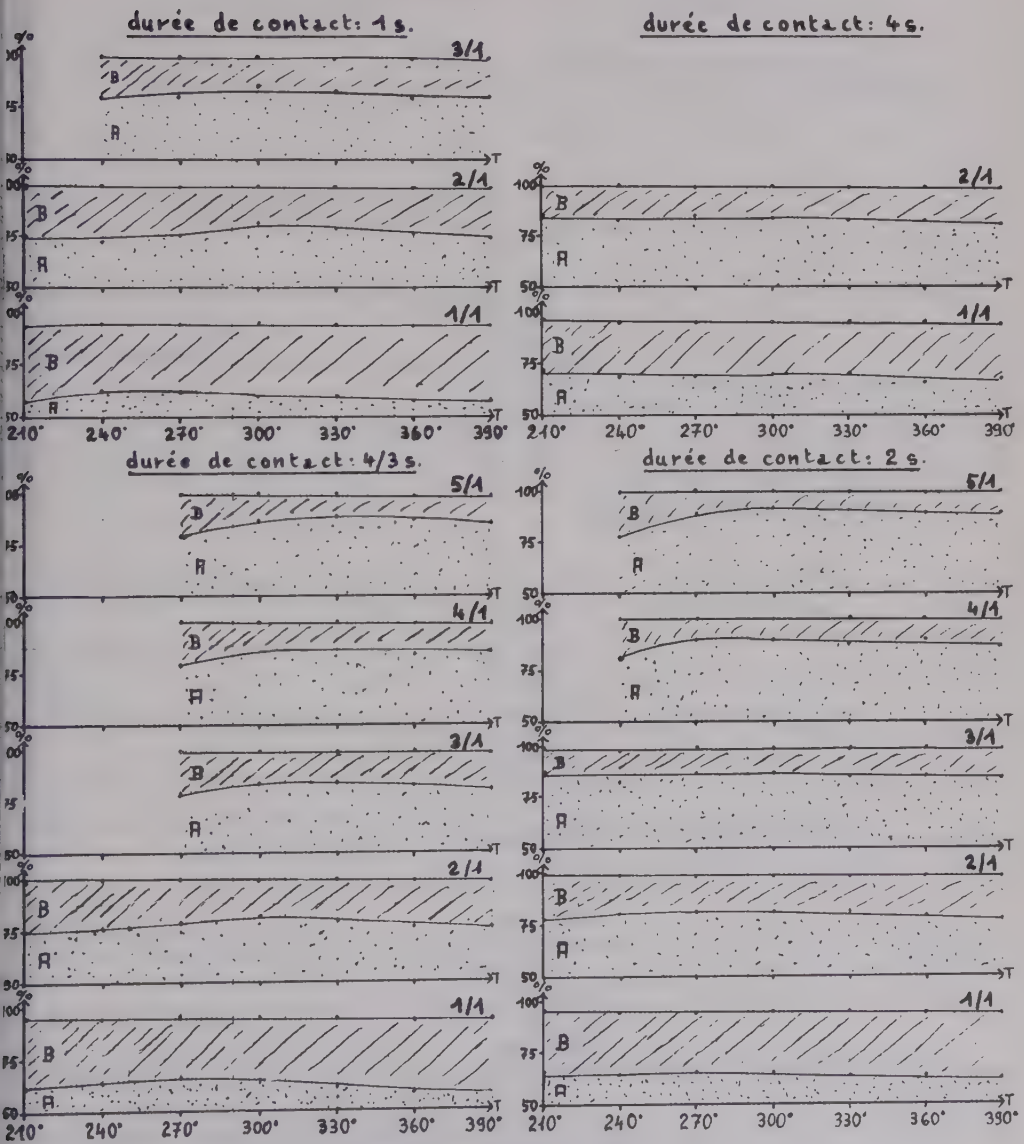
relatives aux autres températures s'intercalent normalement entre celles représentées (p. ex. pour la température de 270°C, la courbe se situe entre celles obtenues à 240°C et 300°C). D'autre part, les faisceaux de courbes obtenus pour d'autres durées de contact et d'autres rapports butane/chlore sont analogues à ceux représentés ici.

b) Graphique 3 - Il donne, sous forme additive, les variations de pourcentage de l'ensemble des dérivés monochlorés d'une part et dichlorés d'autre part en fonction de la température. Sur ce graphique, c'est l'élargissement ou le rétrécissement des zones qui indique respectivement l'augmentation ou la diminution des proportions en dérivés monochlorés (zone A) et dichlorés (zone B).

c) Graphiques 4 à 11 - Ils donnent les variations de pourcentages de chaque dérivé chloré en fonction de la température.

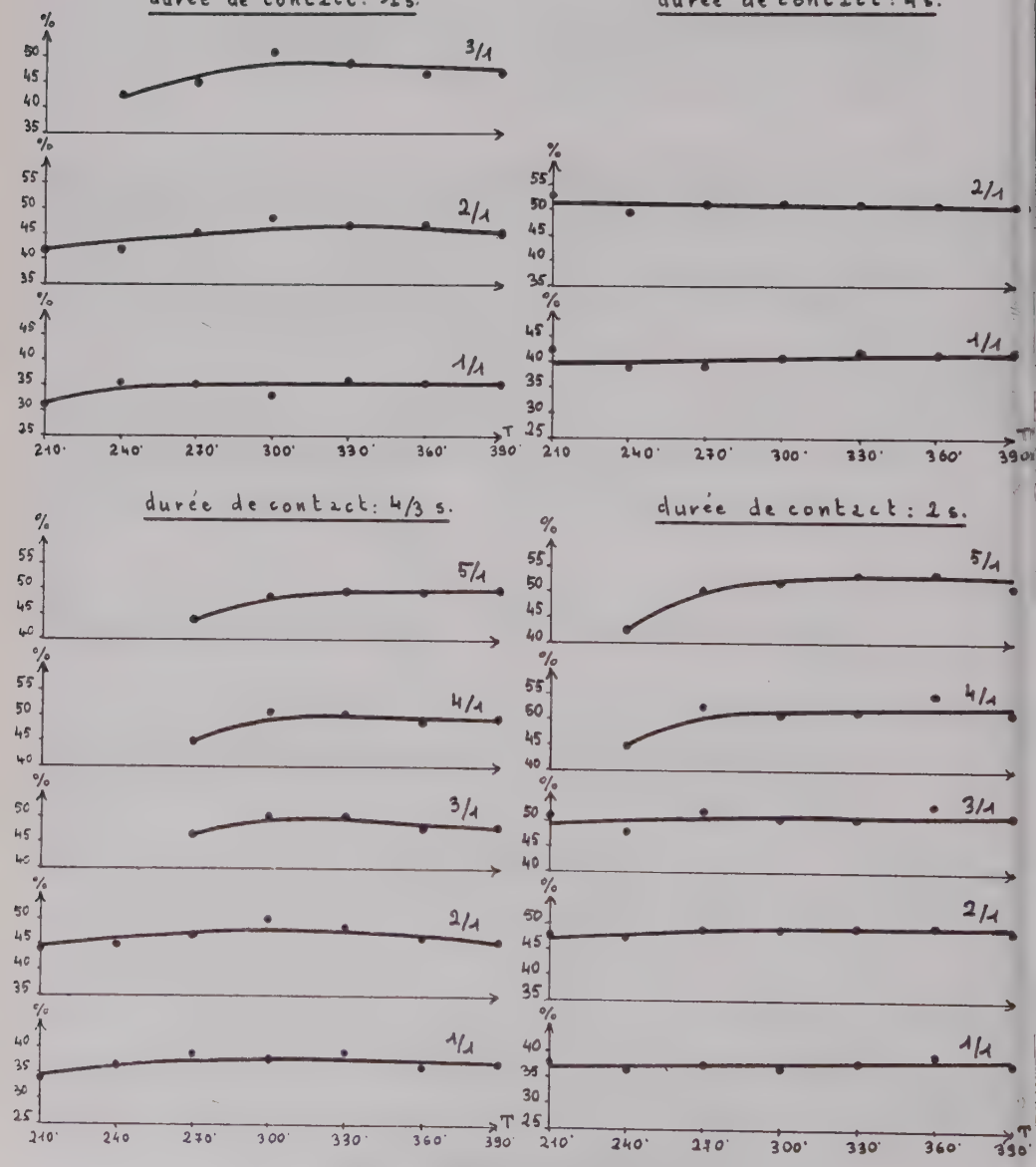
TOTAL MONOCHLORÉS : ZONE A (POINTILLÉE)

TOTAL DICHLORÉS : ZONE B (HACHURÉE)



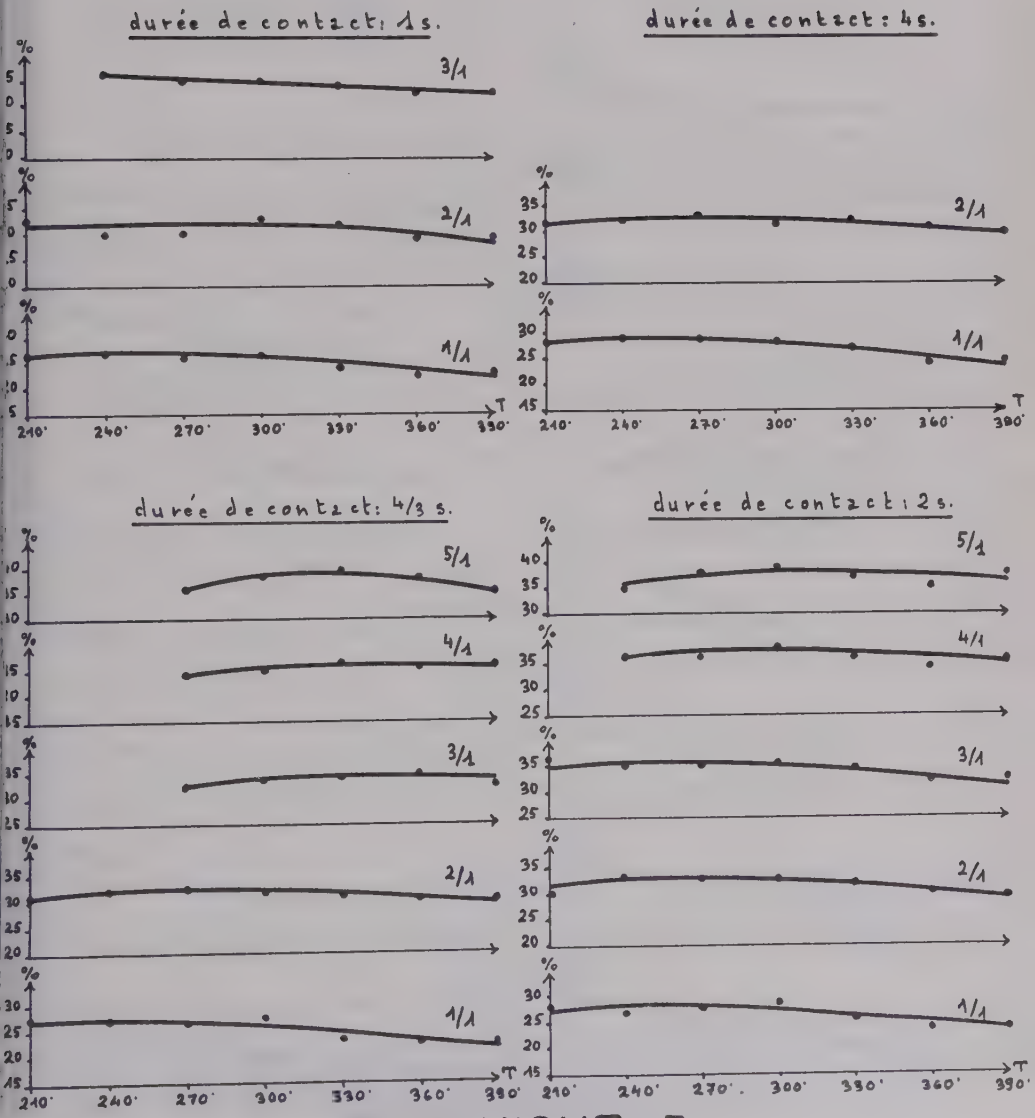
GRAPHIQUE 3

CHLORO-2 BUTANE



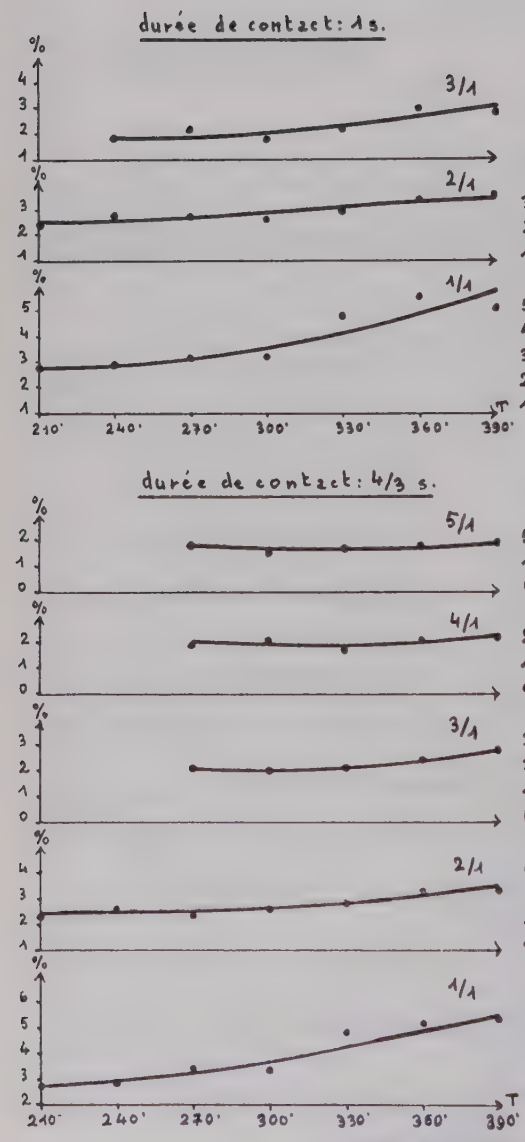
GRAPHIQUE 4

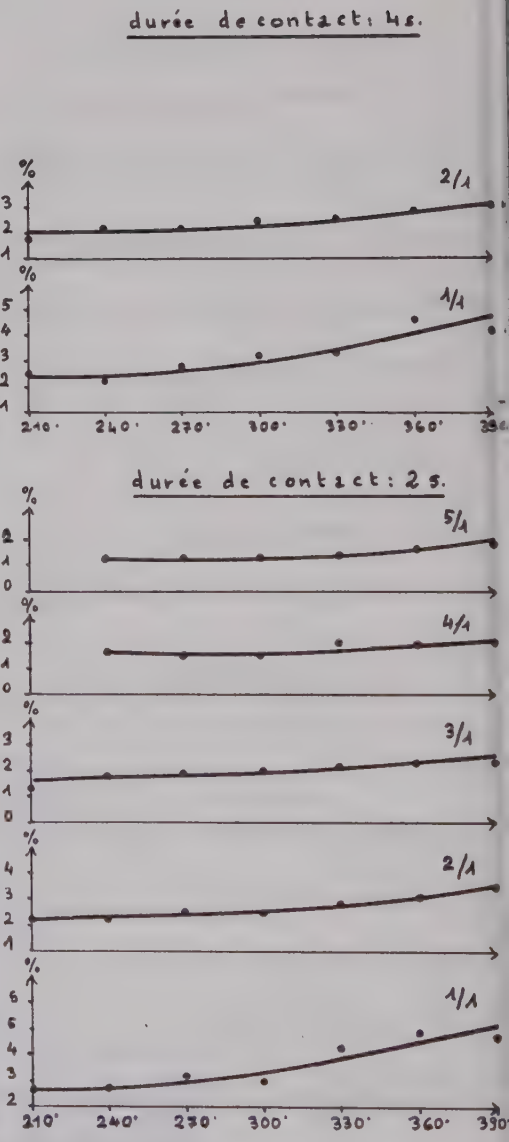
CHLORO-1 BUTANE



GRAPHIQUE 5

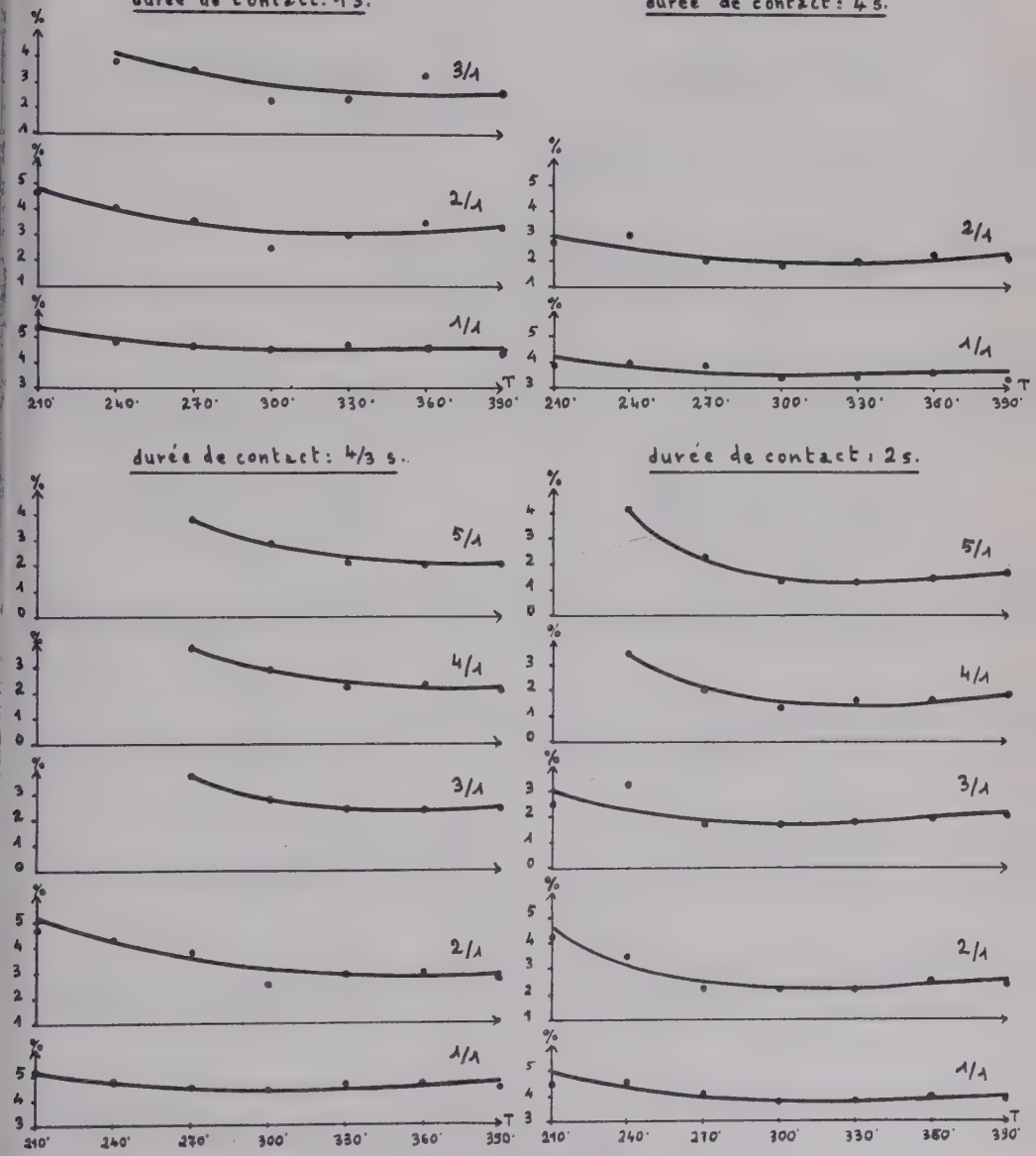
DICHLORO-2,2 BUTANE





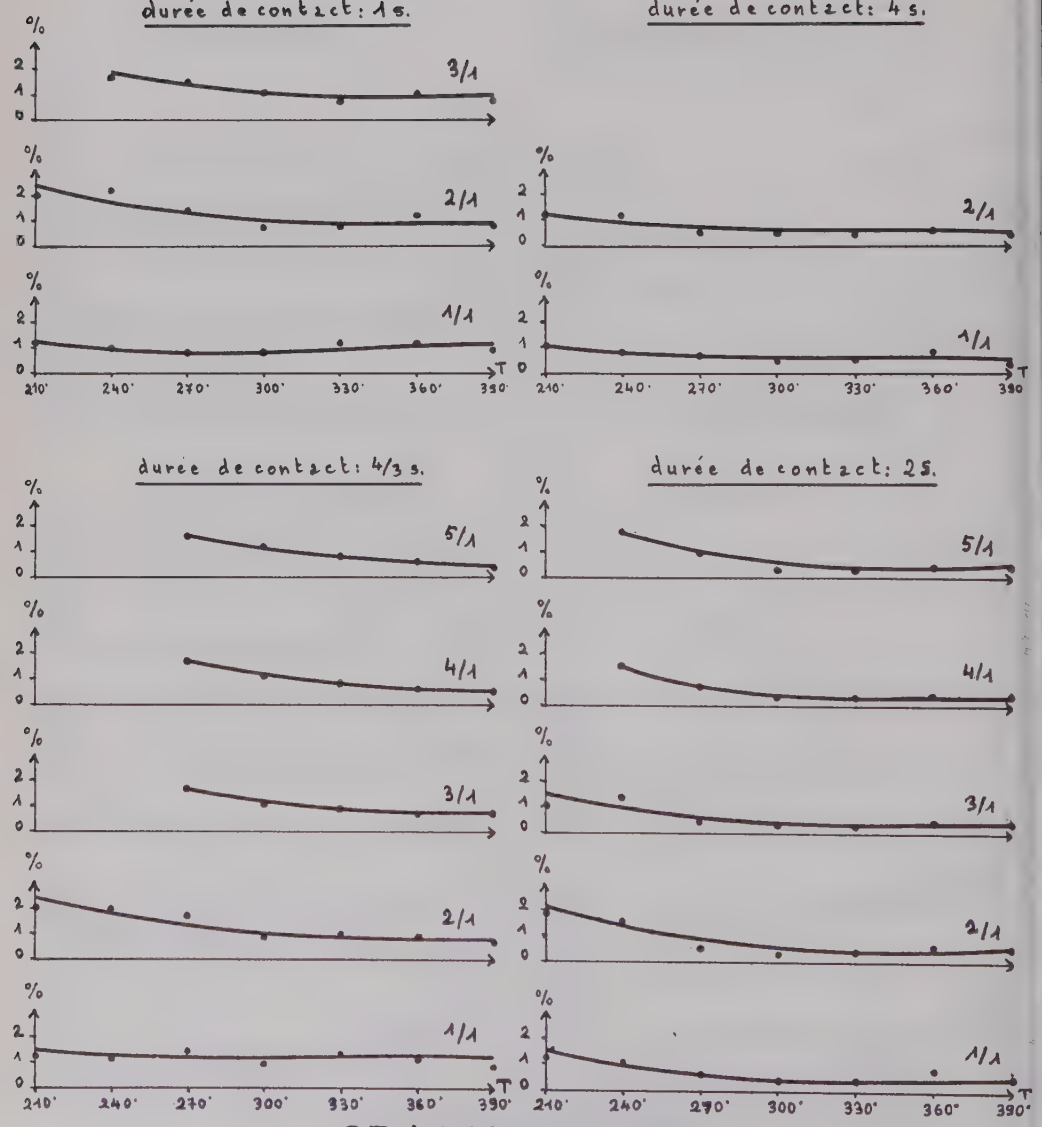
GRAPHIQUE 6

DICHLORO-1,1 BUTANE



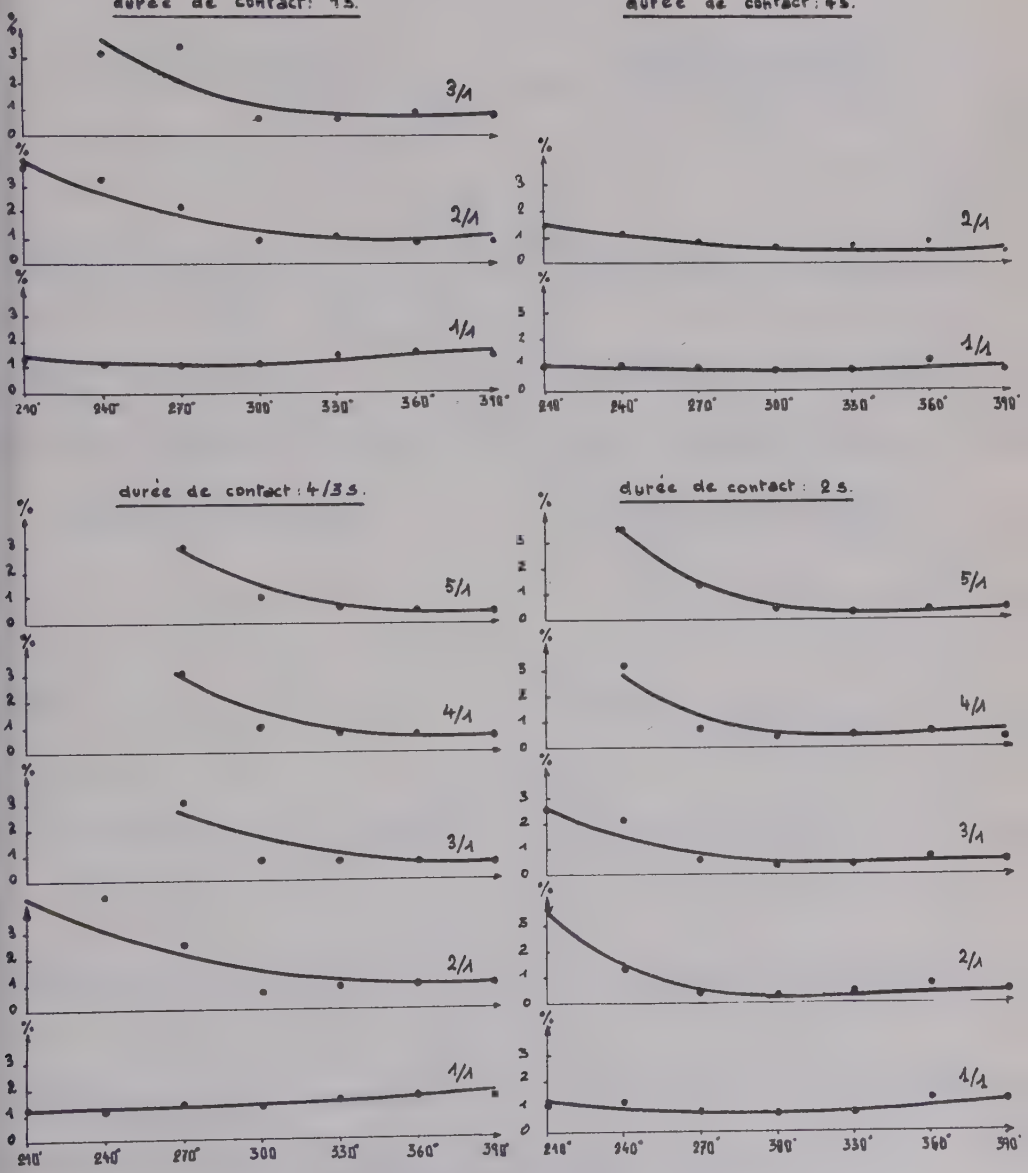
GRAPHIQUE 7

DICHLORO-2,3 BUTANE



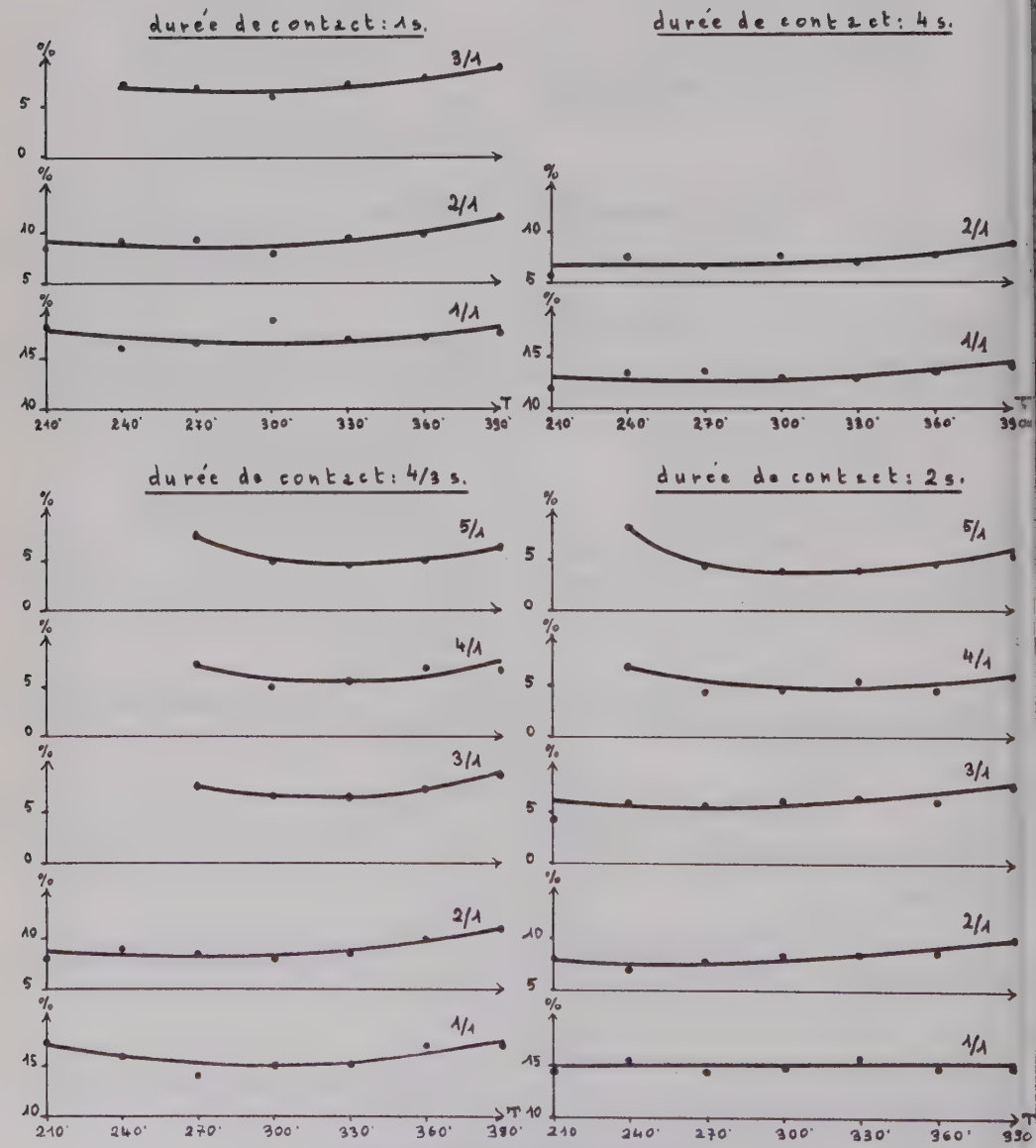
GRAPHIQUE 8

DICHLORO-1,2 BUTANE



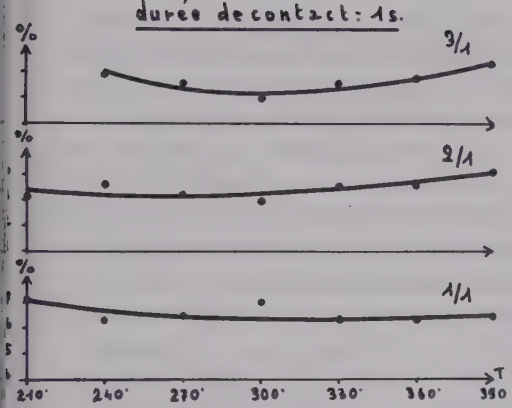
GRAPHIQUE 9

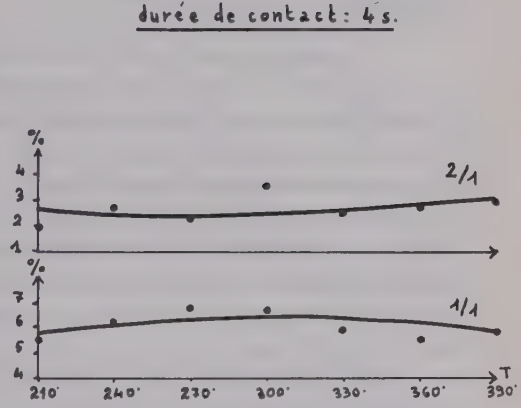
DICHLORO-1,3 BUTANE

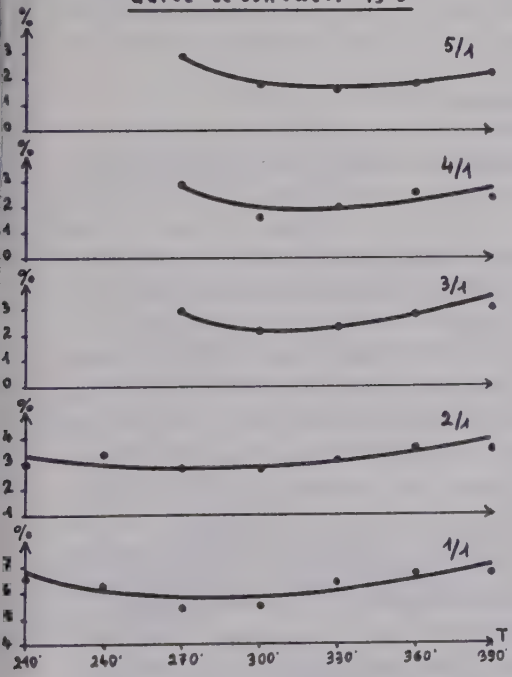


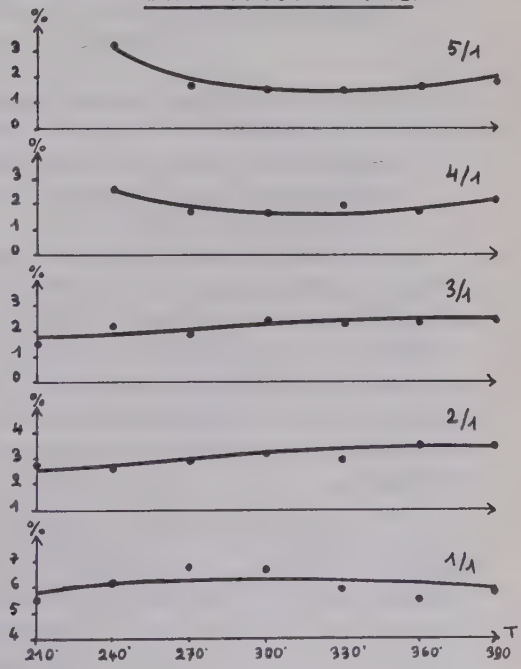
GRAPHIQUE 10

DICHLORO-1,4 BUTANE









GRAPHIQUE 11

Résultats

a) Courbes de température

L'examen des courbes de température montre que, par élévation de température, la zone réactionnelle se rapproche de l'entrée du tube. De plus, la pente de la tangente en un point de la portion de courbe correspondant à la zone réactionnelle (partie ascendante) augmente plus rapidement. Ceci indique que la réaction s'initie plus tôt et se fait plus rapidement. Ceci pouvait être normalement attendu, puisque l'énergie d'activation nécessaire à l'initiation des réactions sera atteinte plus tôt et l'énergie totale fournie au système est plus grande. En outre, la température maxima atteinte dans la zone de réaction s'écarte davantage de la température normale qu'aurait le butane seul en ce point. Ceci résulte du fait que la chaleur dégagée par la réaction se trouve concentrée dans une zone plus étroite, puisque la réaction est plus rapide.

b) Composition des produits réactionnels

1) Proportions des dérivés monochlorés et dichlorés considérés globalement (graphique 3)

L'observation des zones du graphique 3 montre que les proportions obtenues de monochlorobutanes (zones A) et dichlorobutanes (zones B) sont peu influencées par élévation de la température du réacteur de 210 à 390°C, en tout cas beaucoup moins que celles indiquées par NEKRASOVA (47, 48) et GALANINA (49) pour la chloration de l'hexane et de l'heptane, par GALANINA et NEKRASOF (27, 50) pour la chloration de l'octane et du nonane et par ASINGER et coll. (51) pour le décane.

Par contre lors de l'étude de la chloration du propane, KRENTSEL et coll. (52) ont observé, comme nous, que les proportions de chloropropanes formées sont presque indépendantes de la température. Ce résultat a été retrouvé par LANCHEC (34) pour le propane, mais cet auteur observe une variation légèrement plus accentuée que la nôtre, dans le cas du n butane.

Il semble donc y avoir une distinction entre les hydrocarbures à longues chaînes (C_6 et au-delà) et ceux à chaînes courtes, distinction que LANCHEC (34) a interprêté en supposant que "l'élévation de température favorise un enroulement en spirale des chaînes hydrocarbonées normales à plus de cinq carbones".

En ce qui concerne la chloration du butane, nous constatons que l'élévation de température du réacteur jusqu'à 300°C environ, entraîne généralement une légère augmentation des proportions de monochlorés (et par conséquent une diminution de celles des dichlorés) surtout pour les rapports butane/chlore élevés (4/1 et 5/1). Cependant, le plus souvent, ces variations globales restent dans le domaine des erreurs expérimentales.

Au-delà de 300°C, l'élévation de température du réacteur ne semble d'ailleurs plus modifier la composition en mono et dichlorés considérés globalement et nous avons ainsi été amenés à conclure que la variation de température du réacteur de 200 à 400°C n'a qu'une influence faible ou nulle sur la composition globale.

Au cours de son étude sur la chloration des hydrocarbures paraffiniques, LANCHEC (34,46) observe, dans le cas du n butane, une variation légèrement plus importante lorsque la température varie de 100 à 450°C. Il explique cette différence avec nos résultats par la manière dont il réalise la réaction. L'appareillage qu'il utilise permet de préchauffer séparément les gaz ce qui, d'après lui, permet un meilleur contrôle de la température. Cela est peut être vrai, bien que LANCHEC ait négligé de vérifier que la température des gaz en réaction soit bien la même que celle de son bain chauffant. D'autre part, ainsi que nous l'avons déjà signalé, nous pensons que la réaction réalisée de cette manière ne permet pas l'étude d'une réaction homogène. L'auteur signale avoir observé des flammes aux températures supérieures à 280°C (pour une proportion butane/chlore = 5 environ), ce qui impliqua des concentrations locales élevées en chlore. En effet, dans des conditions bien plus susceptibles que celles-ci de donner des réactions explosives (p. ex. 390°C, rapport butane/chlore = 1/1), nous n'en avons pas observé.

2) Proportions des dérivés monochlorés et dichlorés considérés individuellement

a) Chloro-2 butane (graphique 4) et chloro-1 butane (graphique 5)

Aux erreurs expérimentales près, la proportion de chacun de ces composés reste approximativement constante lorsque la température du réacteur varie dans le domaine étudié.

On peut cependant noter une variation un peu plus nette de la proportion de chloro-2 butane, qui augmente légèrement lorsqu'on élève la température jusqu'à 300°C, si le rapport butane/chlore est grand (4/1 et 5/1).

b) Dichloro-2,2 butane (graphique 6)

Les courbes de variation de la proportion de dichloro-2,2 butane montrent que l'élévation de température de 210 à 390°C entraîne généralement une augmentation du taux de ce composé. Cette variation, peu marquée pour les grandes valeurs du rapport butane/chlore (4/1 et 5/1) est plus accentuée pour les plus faibles valeurs de ce rapport (1/1 surtout) et plus particulièrement lorsqu'on dépasse la température de 300°C.

c) Dichloro-1,1 butane (graphique 7)
Dichloro-2,3 butane (graphique 8)
Dichloro-1,2 butane (graphique 9)

Pour ces composés, on constate essentiellement une diminution de leur proportion lorsque la température du réacteur s'élève. Les variations sont plus marquées, semble-t-il, lorsqu'on passe de 210 à 300°C, température au-delà de laquelle les pourcentages ne semblent plus varier beaucoup. De plus la variation est plus prononcée pour les rapports butane/chlore élevés que pour la valeur 1/1 de ce rapport, ce qui est le plus net pour le dichloro-1,2 butane.

d) Dichloro-1,3 butane (graphique 10)

Dichloro-1,4 butane (graphique 11)

Les variations de pourcentage de ces deux composés sont peu nettes et entrent souvent dans le domaine des erreurs expérimentales. Nous considérerons la proportion de chacun de ces composés comme étant approximativement constante.

Discussion

Bien que l'élévation de température ne modifie pas sensiblement la proportion des dérivés monochlorés et dichlorés considérés chacun globalement, on peut admettre généralement une très légère augmentation du taux des monochlorés et une diminution conséquente de celui des dichlorés. Cela se vérifie assez bien pour ces derniers dans trois cas au moins (dichloro-1,1 butane, dichloro-2,3 butane et dichloro-1,2 butane) lors de l'étude des variations individuelles du pourcentage de chacun des composés. Les cas des dichloro-1,3 butane et dichloro-1,4 butane sont moins nets, et pour le dichloro-2,2 butane nous observons un sens de variation contraire.

Nous savons que l'élévation de température favorise l'introduction d'un second atome d'halogène dans une molécule de monochloroalcane. Nos résultats nous amènent cependant à conclure que les constantes de vitesse des réactions de monochloration du butane augmentent le plus souvent un peu plus rapidement que celles des réactions de chloration des monochlorobutanes, qui conduisent à la formation de dérivés dichlorés.

Seule, la réaction conduisant à la formation du dichloro-2,2 butane à partir du chloro-2 butane fait exception.

Pour interpréter ces variations et l'exception mentionnée ci-dessus, nous avons considéré la stabilité thermique des radicaux susceptibles de se former. Nous pouvons en effet supposer que les réactions de dichloration se font essentiellement par le mécanisme de substitution progressive, car les faibles proportions de dichlorés

vicinaux que l'on obtient, surtout aux températures les plus élevées (proportions inférieures à 2 % pour chacun d'eux au-delà de 300°C), semblent montrer que la part du mécanisme par déshydrochloration suivie d'addition de chlore sur l'éthylénique formé, est peu importante ou nulle.

Dans cette hypothèse, il est normal de penser que, par élévation de température, ce sont les radicaux les plus stables qui tendent à subsister seuls. Pour la dichloration, le radical $CH_3 \longrightarrow \underset{\underset{Cl}{\downarrow}}{\dot{C}} \longleftarrow C_2H_5$ correspondant à la formation du dichloro-2,2 butane, se trouve sous l'influence de deux groupements alcoyles donneurs et sera plus particulièrement favorisé par rapport aux radicaux tels

$$\underset{\underset{Cl}{\downarrow}}{\dot{C}H} \longleftarrow CH_2 - CH_2 - CH_3$$

$$\underset{\underset{Cl}{\downarrow}}{CH_2} - \dot{C}H \longleftarrow CH_2 - CH_3$$

$$\dot{C}H_2 - \underset{\underset{Cl}{\downarrow}}{CH} \longleftarrow CH_2 - CH_3$$

$$CH_3 \longrightarrow \underset{\underset{Cl}{\downarrow}}{CH} - \dot{C}H \longleftarrow CH_3$$

qui correspondent à la formation des dichloro-1,1 butane, dichloro-1,2 butane et dichloro-2,3 butane.

Le cas du radical $\underset{\underset{Cl}{\downarrow}}{CH_2} - CH_2 - \dot{C}H \longleftarrow CH_3$ est moins net car il est difficile d'apprécier le rôle donneur ou accepteur du groupement chloro-1 éthyle. Il en est de même pour le radical $\underset{\underset{Cl}{\downarrow}}{CH_2} - CH_2 - CH_2 - \dot{C}H_2$ dont la stabilité peut être comparée à celle du radical butyle primaire car le substituant est suffisamment éloigné pour que son influence soit peu sensible. Ces deux derniers radicaux correspondent à la formation des dichloro-1,3 butane et dichloro-1,4 butane.

L'étude de la stabilité des radicaux intermédiaires contribue donc bien à l'interprétation des sens de variation observés : par élévation de température, le dichloro-2,2 butane est favorisé par rapport aux dichloro-1,1 butane, dichloro-1,2 butane et dichloro-2,3 butane, alors que les cas des dichloro-1,3 butane et dichloro-1,4 butane sont peu nets.

Grâce à l'observation des courbes de température, nous pouvons encore considérer d'autres facteurs susceptibles de modifier la composition des produits réactionnels. En effet, bien que la réaction ne soit pas isotherme, l'élévation de la température du réacteur entraîne :

- une élévation de la température maximale des gaz en réaction

- une augmentation de la vitesse des réactions (la pente de la tangente à la partie ascendante des courbes augmente) c'est-à-dire une diminution de la durée réactionnelle.

Nous pensons que ces deux effets ont en réalité deux conséquences inverses, ce qui pourrait expliquer les faibles variations de composition :

- d'une part, l'effet thermique qui est celui recherché, devrait faciliter l'introduction d'un second atome d'halogène sur les molécules de monochlorobutanes qui se forment

- d'autre part, la diminution de la durée réactionnelle devrait défavoriser la dichloration, d'autant plus d'ailleurs que l'écart entre les constantes de vitesse des réactions de monochloration et celles des réactions de dichloration augmente probablement avec la température.

Nos résultats semblent montrer que le second effet l'emporte généralement sur le premier puisque la monochloration est légèrement favorisée.

Selon la règle 3 de HASS (11), les vitesses de substitution des différents types d'atomes d'hydrogène devraient tendre à s'égaliser

par élévation de la température. On devrait donc observer une augmentation relative plus importante du taux de chloro-1 butane par rapport à celui de chloro-2 butane (en absence de dichloration, si les vitesses de substitution étaient égales, les taux de chloro-1 butane et chloro-2 butane devraient être de 60 % et 40 % respectivement).

Nos résultats ne semblent pas en accord avec cette règle : si on ne considère que les monochlorés seuls, nous observons une légère augmentation de la proportion du chloro-2 butane, surtout lorsque la température s'élève jusqu'à 300°C, tandis que la proportion de chloro-1 butane reste approximativement constante. Ceci ne nous permet cependant pas de rejeter la règle 3 de HASS puisque, la dichloration n'étant pas négligeable, on peut penser qu'une proportion de chloro-1 butane relativement plus importante que celle de chloro-2 butane, disparaît par réaction.

L'ensemble de ces considérations montre bien que l'interprétation des résultats expérimentaux est plus délicate qu'on ne pouvait le supposer a priori. Elle est, de plus, encore compliquée par la possibilité de superposition de plusieurs mécanismes réactionnels.

B - Influence de la durée de contact

Rappelons que la durée de contact, telle que nous l'avons définie, correspond au temps moyen pendant lequel une unité de volume du mélange gazeux séjourne dans le réacteur. Elle n'est pas égale à la durée de réaction, généralement beaucoup plus faible mais difficile à déterminer.

Le domaine des durées de contact que nous avons étudié (1 à 4s) a été conditionné par l'appareillage expérimental utilisé (volume du tube réactionnel et intervalles de débit des rotamètres).

Les résultats obtenus sont groupés dans les graphiques et tableaux ci-dessous :

a) Courbes de température (graphiques 12 et 13)

Comme dans le cas de l'étude de l'influence de la température, nous n'avons représenté que quelques courbes relatives aux températures de 240, 300 et 360°C pour des rapports butane/chlore = 1/1 et 2/1.

b) Graphiques 14 à 21

Ils donnent les variations de proportion pour chaque dérivé chloré en fonction de la durée de contact. En raison de la limitation de l'intervalle de débit, imposée par les débitmètres utilisés, les courbes relatives au rapport butane/chlore = 3/1 sont incomplètes (représentation en pointillés).

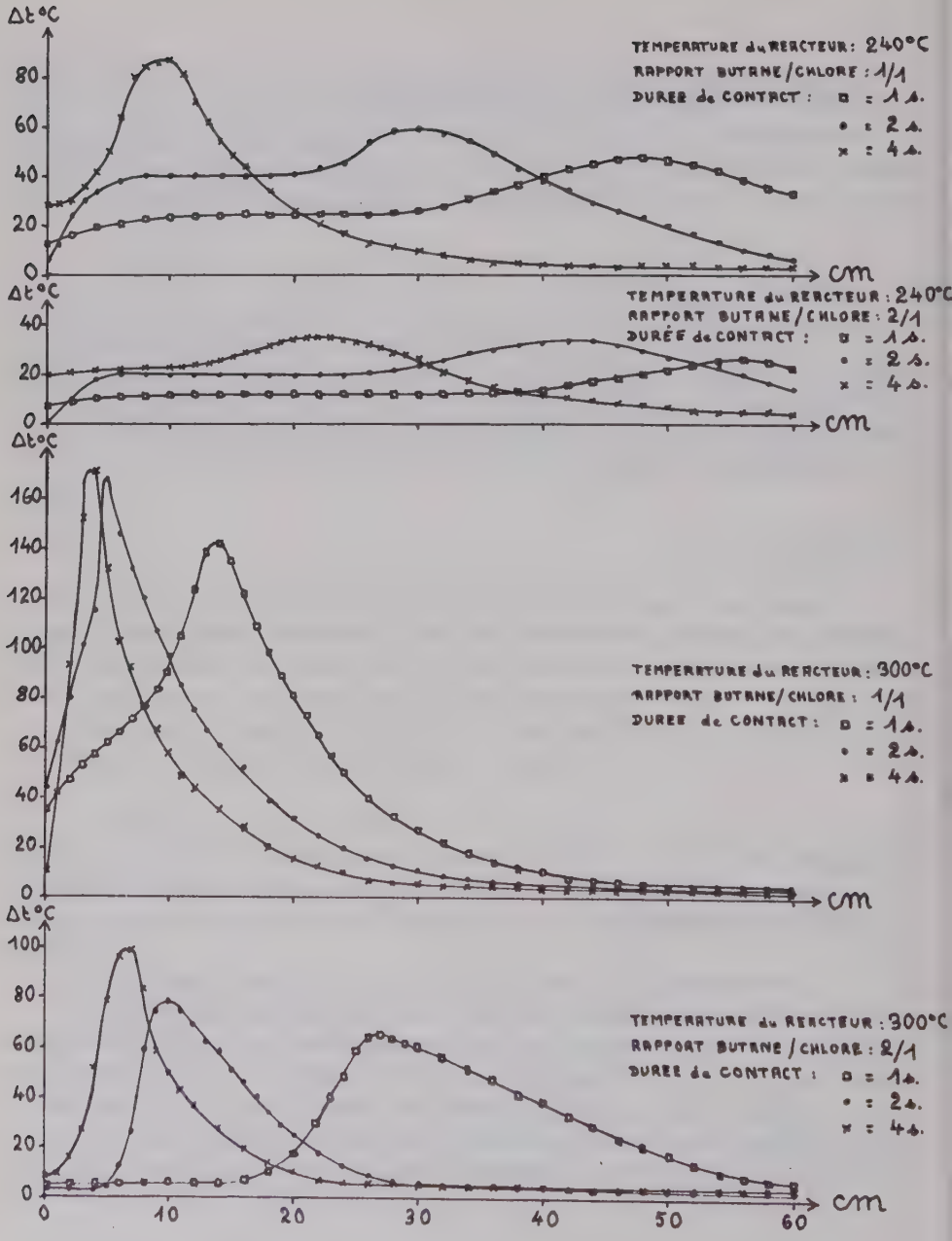
c) Tableaux IV à XIII

Pour les valeurs 4/1 et 5/1 du rapport butane/chlore, nous n'avons pas donné de représentations graphiques car les"courbes" correspondantes n'auraient été définies que par deux points seulement. Mais les valeurs mesurées permettent de constater que les sens du début des variations de proportion sont les mêmes pour chaque composé que pour les autres valeurs du rapport butane/chlore.

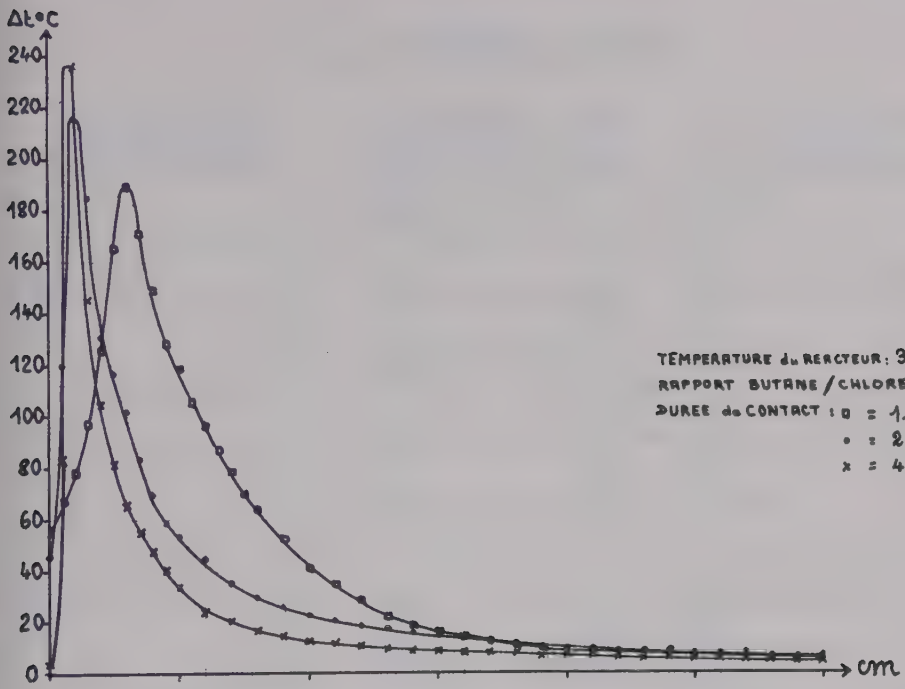
Résultats

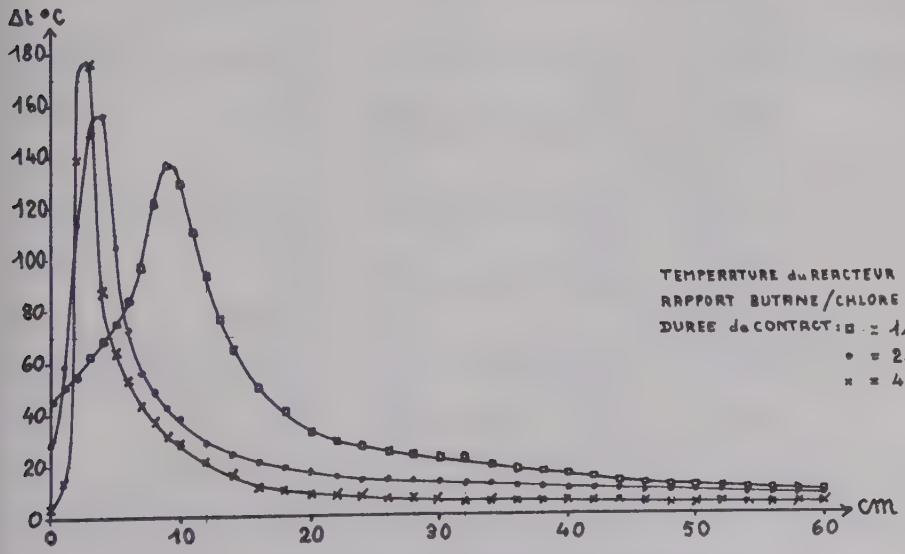
a) Courbes de température

L'observation des courbes de température (graphiques 12 et 13) montre qu'une augmentation de la durée de contact déplace la zone réactionnelle vers l'entrée du réacteur mais n'influe que très peu sur l'amplitude du "pic de température" (légère augmentation de la température maxima). Ceci est probablement une conséquence des différences d'échanges thermiques, les calories étant moins facilement dissipées lorsque la durée de contact augmente (débit global plus faible).



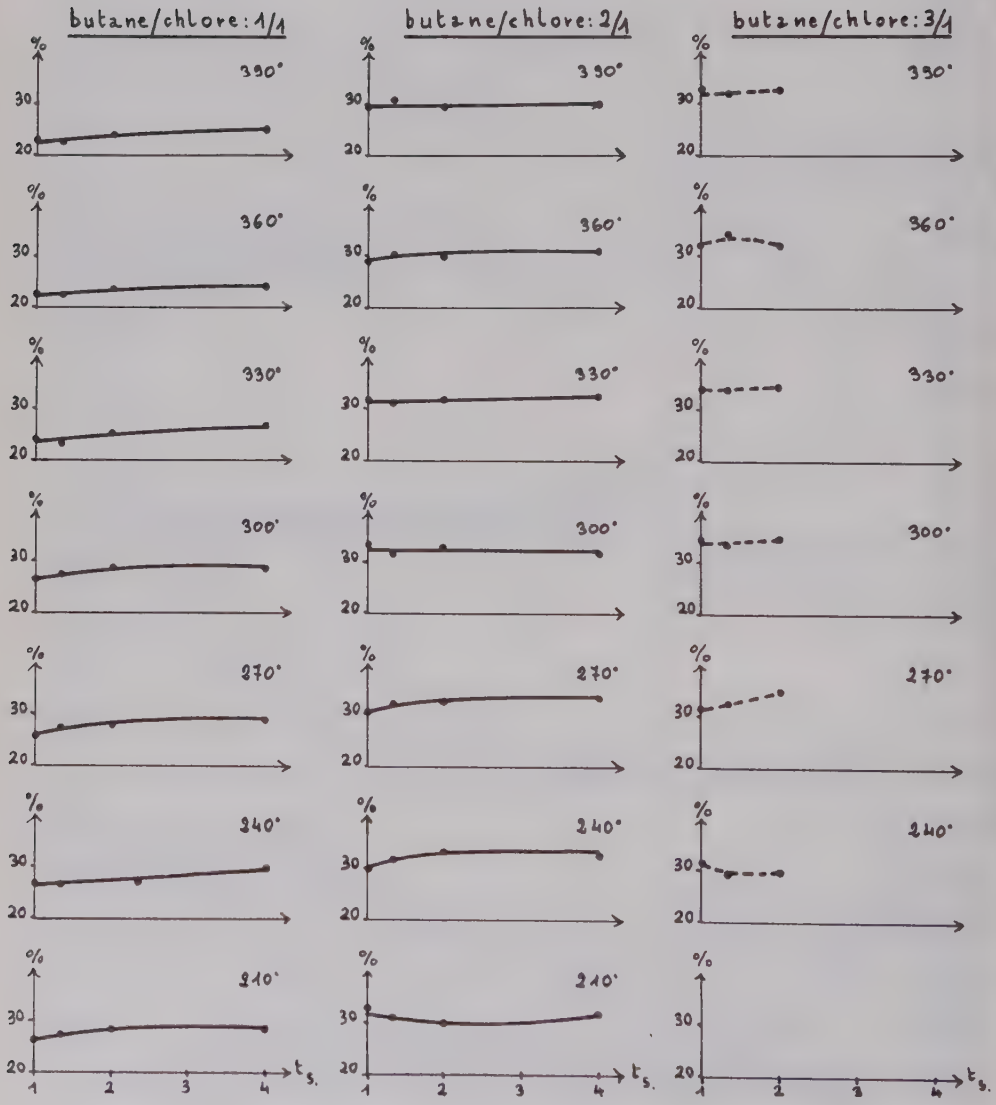
GRAPHIQUE 12





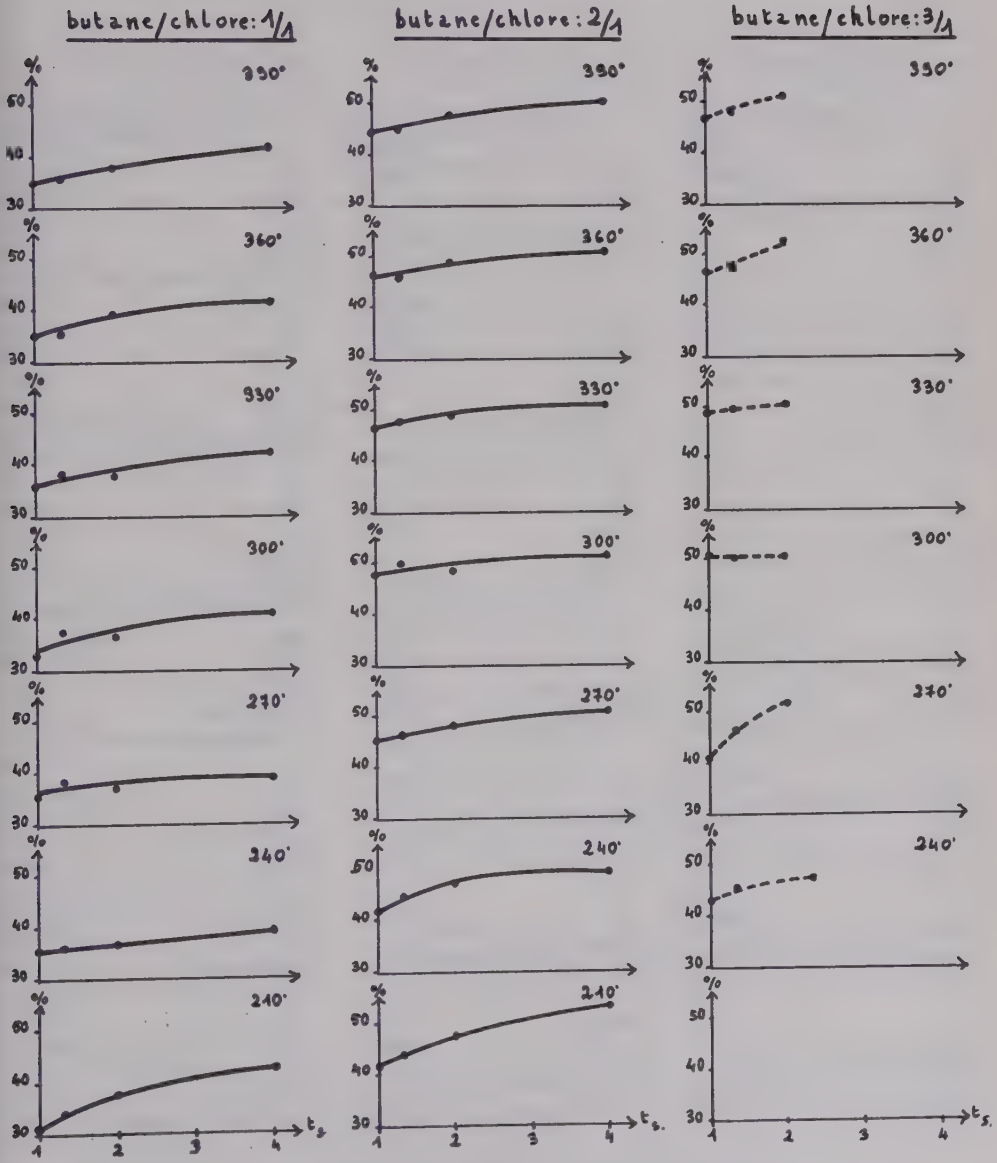
GRAPHIQUE 13

CHLORO-1 BUTANE



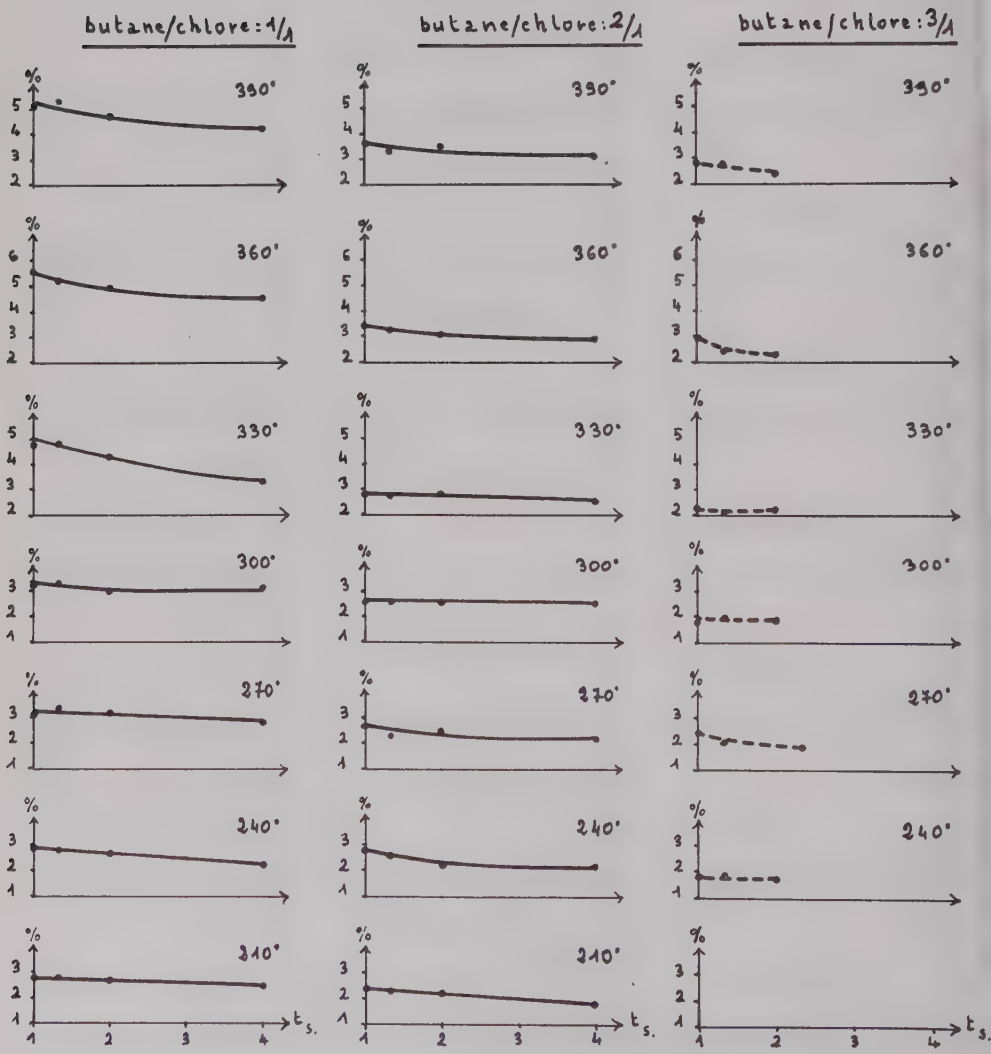
GRAPHIQUE 14

CHLORO-2 BUTANE



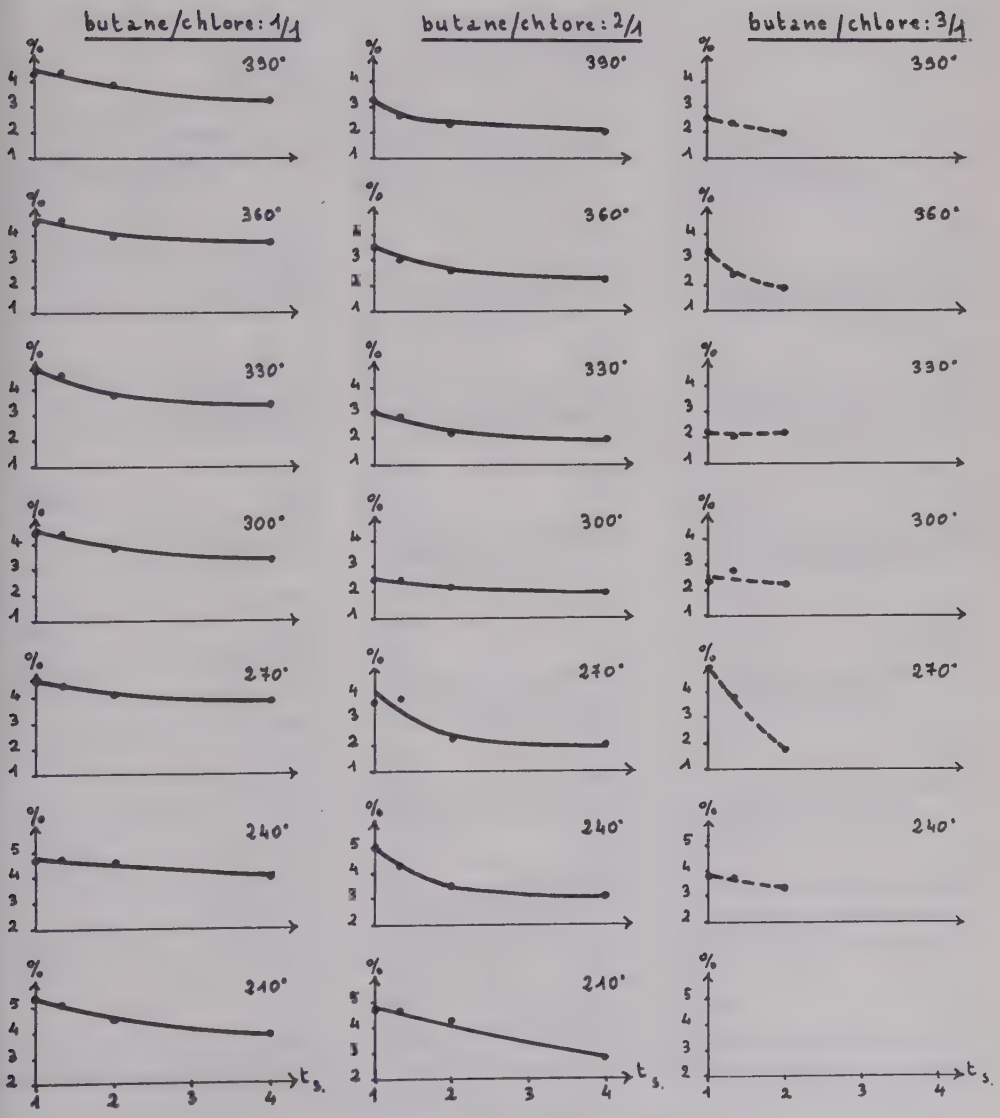
GRAPHIQUE 15

DICHLORO-2,2 BUTANE



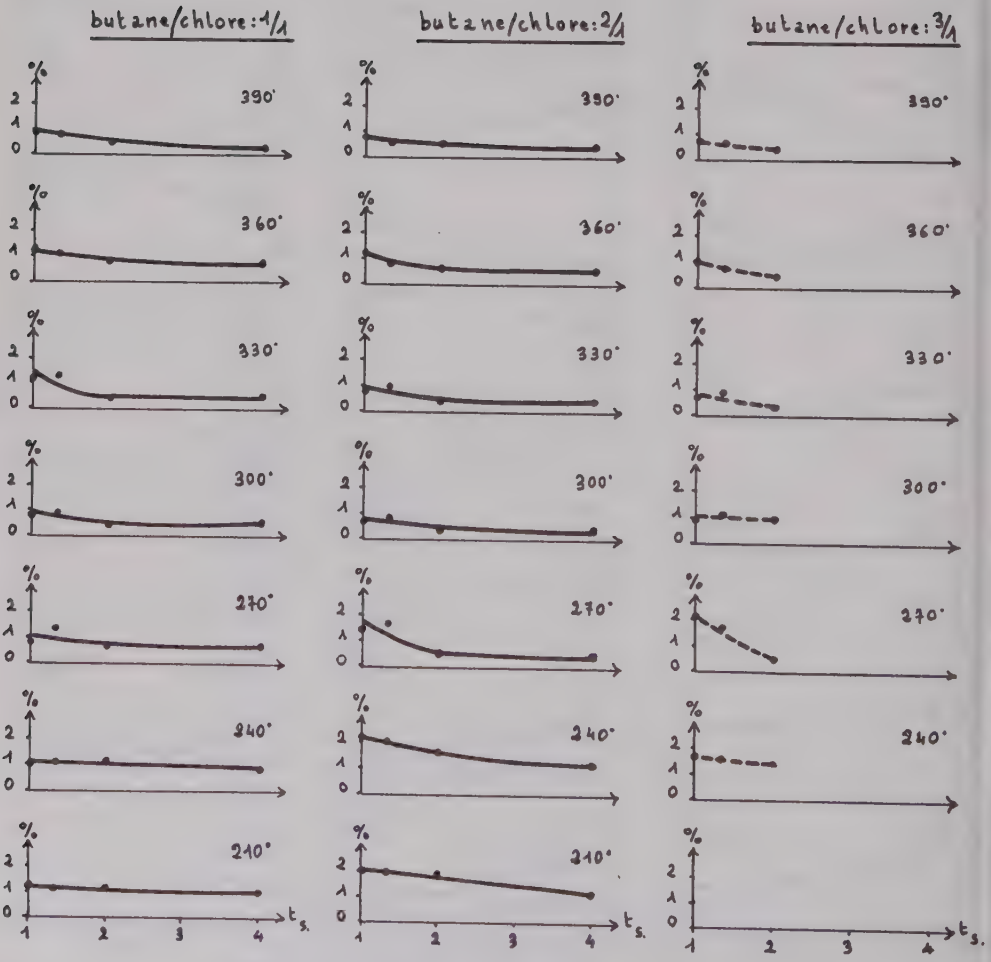
GRAPHIQUE 16

DICHLORO-1,1 BUTANE



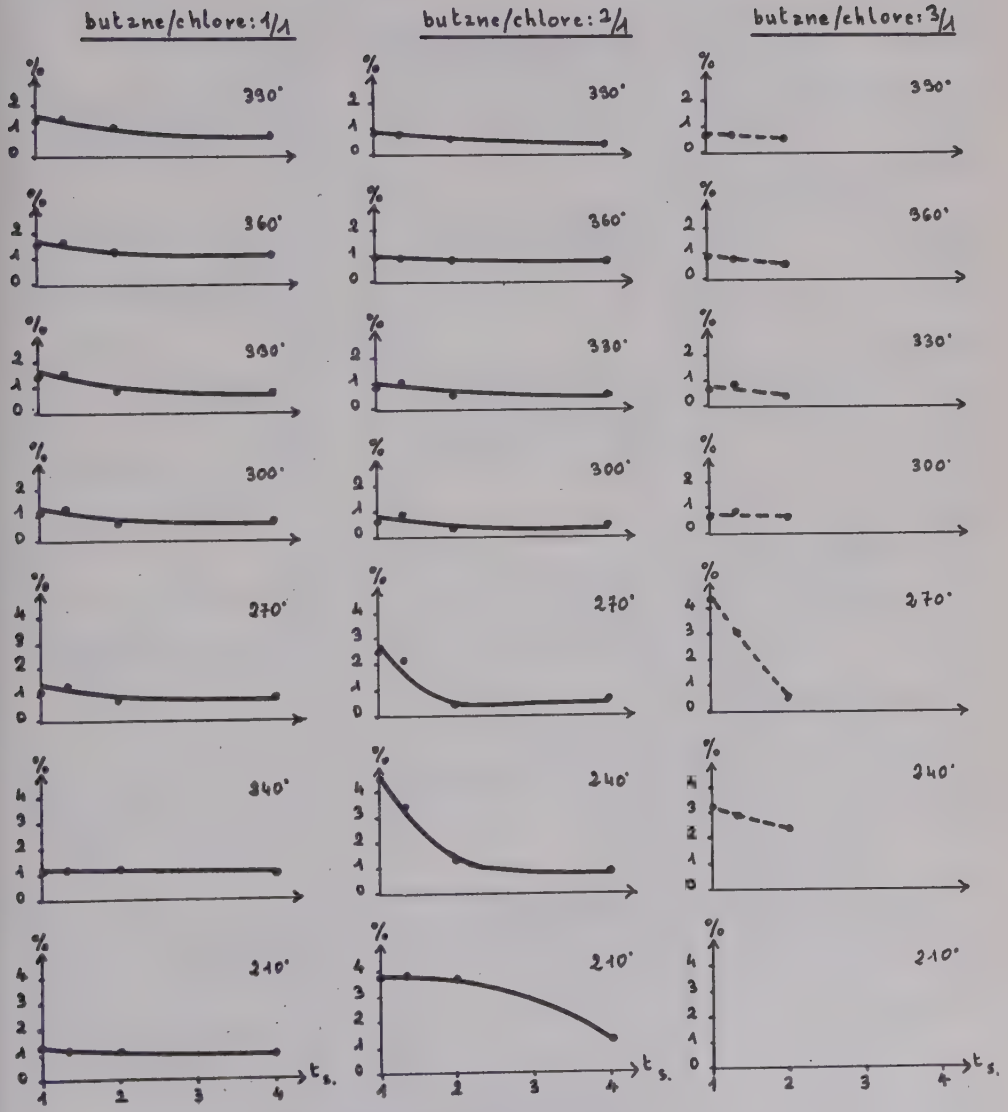
GRAPHIQUE 17

DICHLORO-2,3 BUTANE



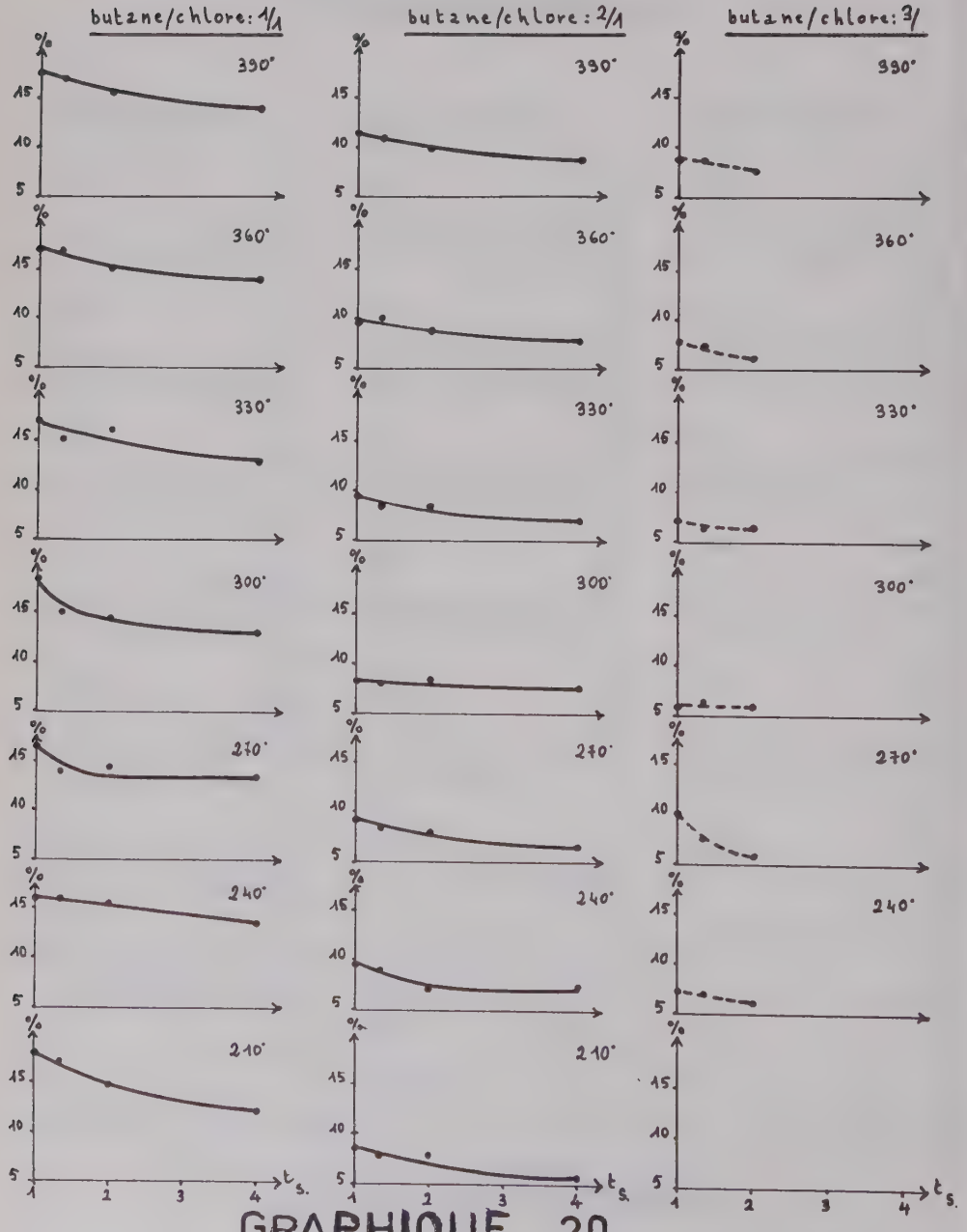
GRAPHIQUE 18

DICHLORO-1,2 BUTANE



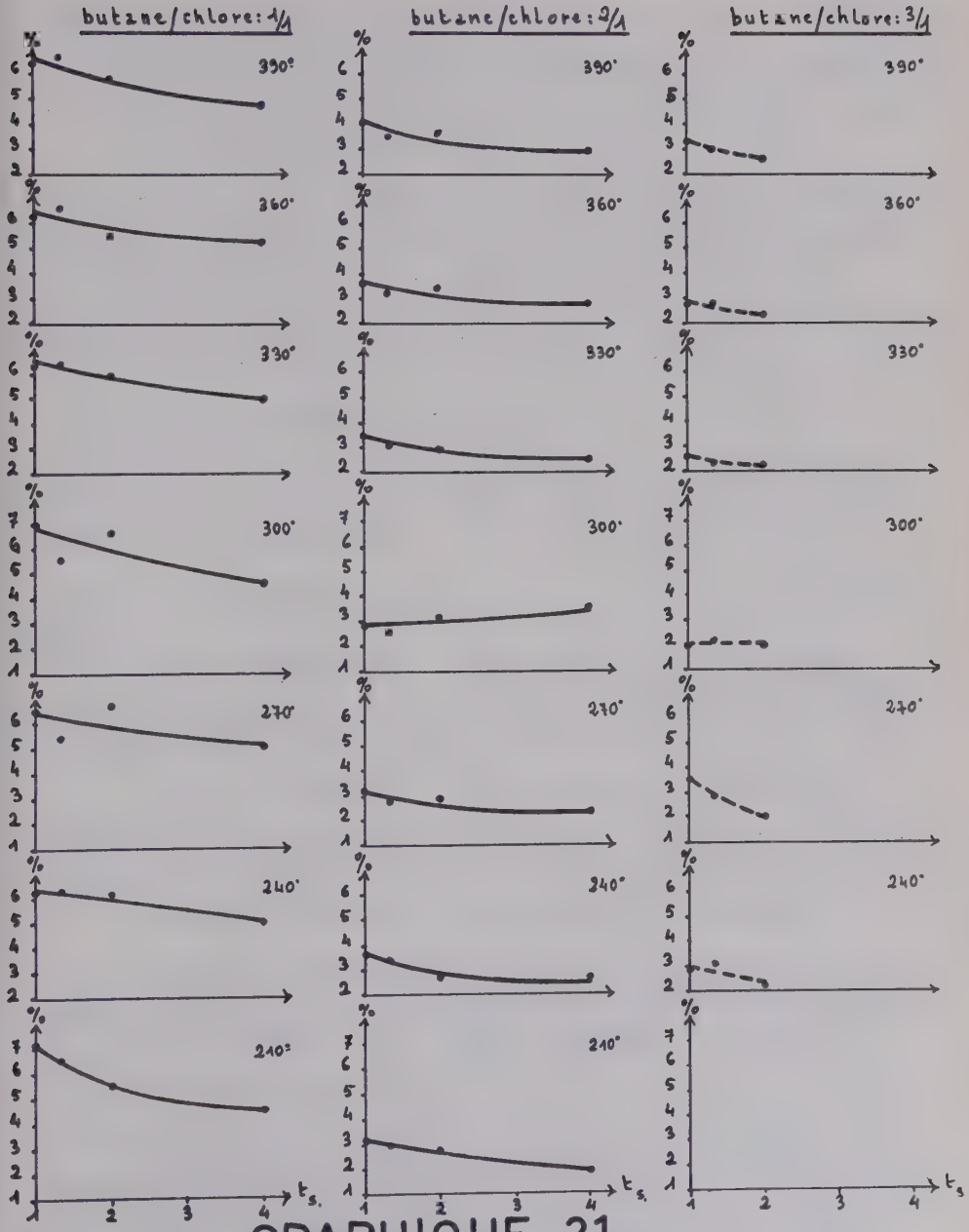
GRAPHIQUE 19

DICHLORO-1,3 BUTANE



GRAPHIQUE 20

DICHLORO-1,4 BUTANE



GRAPHIQUE 21

Durée de contact en s.	2CB	1CB	2,2 DCB	1,1 DCB	2,3 DCB	1,2 DCB	1,3 DCB	1,4 DCB	Divers
4/3	44,5	34,5	1,9	3,8	1,7	3,1	7,3	2,9	0,3
2	52,5	36,5	1,5	2,0	0,7	0,6	4,6	1,7	0

Tableau IV - Température: 270°C - Butane/chlore : 4/1

4/3	43,5	35,5	1,9	3,8	1,6	2,9	7,4	2,9	0,5
2	50,5	38,0	1,3	2,3	1,0	1,2	4,5	1,6	0

Tableau V - Température: 270°C - Butane/chlore : 5/1

4/3	51,0	35,0	2,1	2,9	1,1	0,9	5,0	1,6	0,4
2	51,0	38,5	1,5	1,3	0,3	0,3	4,6	1,7	0,8

Tableau VI - Température: 300°C - Butane/chlore : 4/1

4/3	48,5	38,0	1,5	2,9	1,2	1,0	4,9	1,8	0,2
2	52,0	39,0	1,3	1,3	0,3	0,3	4,0	1,5	0,3

Tableau VII - Température: 300°C - Butane/chlore : 5/1

4/3	50,5	36,5	1,7	2,2	0,8	0,7	5,5	2,0	0,1
2	51,5	36,0	2,0	1,6	0,3	0,4	5,5	2,0	0,7

Tableau VIII - Température: 330°C - Butane/chlore : 4/1

4/3	49,0	39,5	1,7	2,1	0,9	0,6	4,7	1,6	0
2	53,5	37,0	1,4	1,3	0,3	0,3	4,1	1,5	0,6

Tableau IX - Température: 330°C - Butane/chlore : 5/1

4/3	48,0	35,5	2,1	2,3	0,6	0,7	6,8	2,8	1,2
2	55,0	34,0	1,9	1,9	0,4	0,5	4,6	1,7	0

Tableau X - Température: 360°C - Butane/chlore : 4/1

4/3	49,0	38,0	1,8	2,0	0,6	0,5	5,1	1,8	1,2
2	54,0	35,0	1,7	1,5	0,4	0,4	4,4	1,6	1,0

Tableau XI - Température: 360°C - Butane/chlore : 5/1

4/3	49,5	36,0	2,2	2,1	0,5	0,6	6,5	2,3	0,3
2	51,0	36,0	2,0	1,7	0,4	0,4	6,1	2,1	0,3

Tableau XII- Température: 390°C - Butane/chlore : 4/1

4/3	50,0	35,5	1,9	2,0	0,4	0,5	6,3	2,2	1,2
2	51,0	38,0	1,8	1,6	0,4	0,4	5,3	1,8	0

Tableau XIII - Température: 390°C - Butane/chlore : 5/1

b) Composition des produits réactionnels

1) Chloro-1 butane (graphique 14) et chloro-2 butane (graphique 15)

On peut considérer, aux erreurs expérimentales près, que quelle que soit la température et le rapport molaire butane/chlore choisis, l'augmentation de la durée de contact dans le domaine étudié entraîne une augmentation des proportions des deux dérivés monochlorés. La variation est un peu plus intense pour le chloro-2 butane que pour le chloro-1 butane pour lequel elle est parfois peu nette.

2) Dérivés dichlorés (graphiques 16 à 21)

La proportion de tous les dérivés dichlorés diminue lorsque la durée de contact augmente et, le plus souvent, la variation est plus intense lorsqu'on passe de 1 à 2s, que lorsque on passe de 2 à 4s.

Discussion

Bien que l'intensité des variations ne soit généralement pas très grande dans le domaine des durées de contact étudié, les sens de variations que nous observons ne semblent pas normaux.

On aurait pu s'attendre à constater, comme l'ont fait GALANINA (49) lors de la chloration de l'hexane normal et NAMETKIN (53) lors de la chloration du pentane normal, une augmentation de la proportion de dérivés dichlorés avec l'augmentation de la durée de contact.

Cependant YUSTER et REYERSON (13) ont observé des sens de variation qui rejoignent les nôtres et les interprètent en supposant que "l'augmentation des débits entraîne une plus grande dissipation de chaleur", ce qui revient à superposer à l'effet de variation de la durée de contact, un effet thermique.

Les courbes de température (graphiques 12 et 13) nous montrent que la variation de la durée de contact ne modifie que très peu l'amplitude du "pic de température" (cela est vrai également pour les

courbes de température non reproduites ici, obtenues pour d'autres conditions). D'ailleurs, même si cela était le cas, nous avons vu que la variation de température n'a qu'une très faible influence sur la composition en dérivés chlorés.

L'interprétation de YUSTER et REYERSON nous semble donc insuffisante pour justifier ce phénomène.

En ce qui concerne nos résultats, nous pensons pouvoir expliquer l'anomalie apparente de ces sens de variation à l'aide des courbes de température (graphiques 12 et 13). Ces dernières nous permettent en effet de constater que l'augmentation de la durée de contact (réalisée en pratique par diminution du débit total) correspond en réalité à une diminution de la durée réactionnelle, qui est probablement dans ce cas la variable déterminante de la composition.

Il y a en effet :

- d'une part diminution de la longueur de la zone comprise entre l'entrée du four et le maximum de la courbe de température

- d'autre part augmentation de la pente de la tangente à la partie ascendante de la courbe.

Ceci est bien net pour quelques cas extrêmes (p. ex. à 240°C pour un rapport butane/chlore = 1/1). Nous pensons que cela peut être généralisé pour les conditions expérimentales conduisant à des courbes pour lesquelles cette variation est moins visible (p. ex. à 360°C pour le rapport butane/chlore = 1/1).

En diminuant les débits nous avons donc probablement fait varier la durée réactionnelle en sens contraire de la durée de contact, ce qui explique, à notre avis, les sens de variation observés.

PICHLER (1) a montré expérimentalement que la chloration en présence de NO_2 amplifie les variations de composition. NO_2 agit comme retardateur de chloration et accroît la durée réactionnelle. Il a constaté que, plus la durée réactionnelle est longue, plus la proportion de dérivés dichlorés est grande.

C - Influence du rapport butane/chlore

Rappelons que, dans cette première partie du chapitre, nous n'avons pris en considération que les rapports butane/chlore égaux ou supérieurs à l'unité.

Les résultats obtenus ont été groupés dans les graphiques ci-dessous :

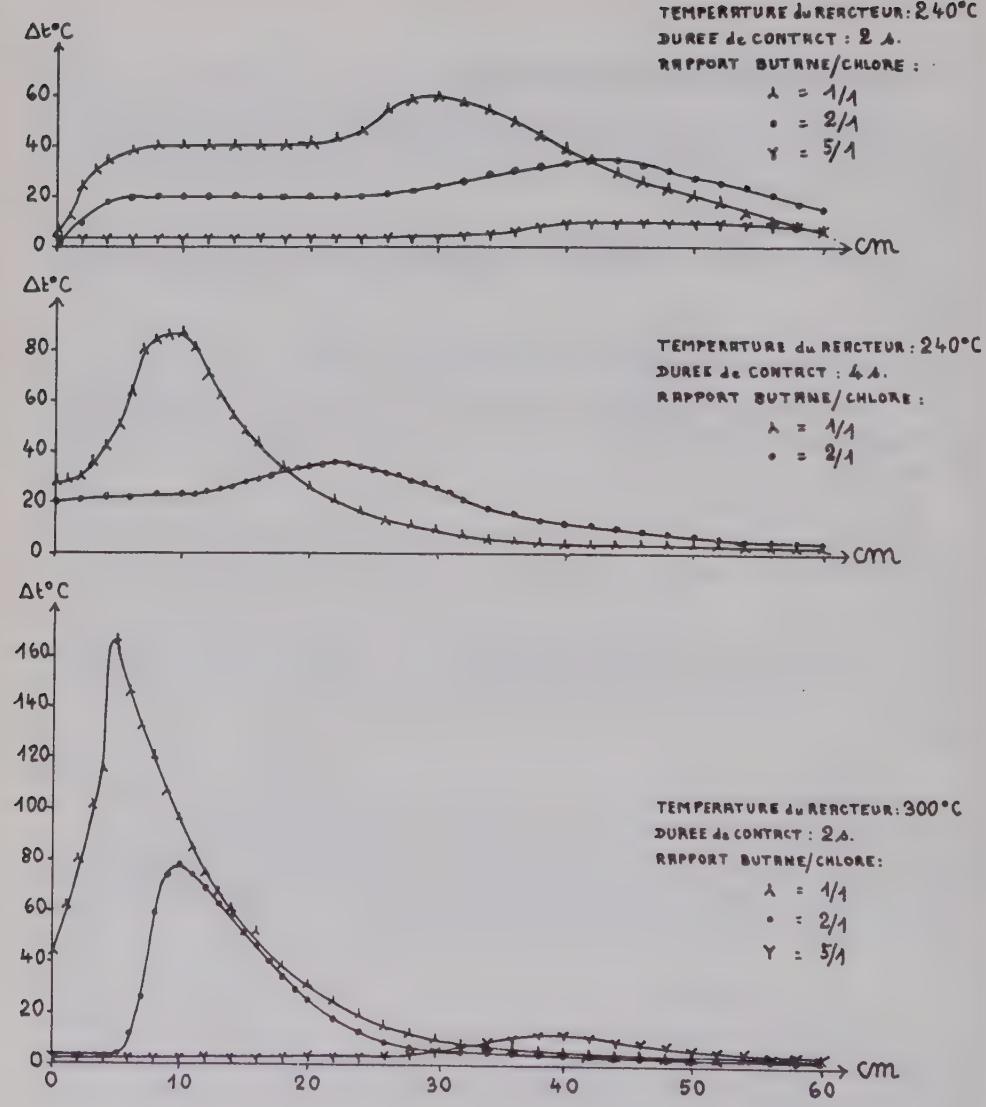
a) Courbes de température (graphiques 22 et 23)

Nous avons représenté ici quelques courbes de température pour des températures du réacteur de 240, 300 et 360°C et pour des durées de contact de 2 et 4s.

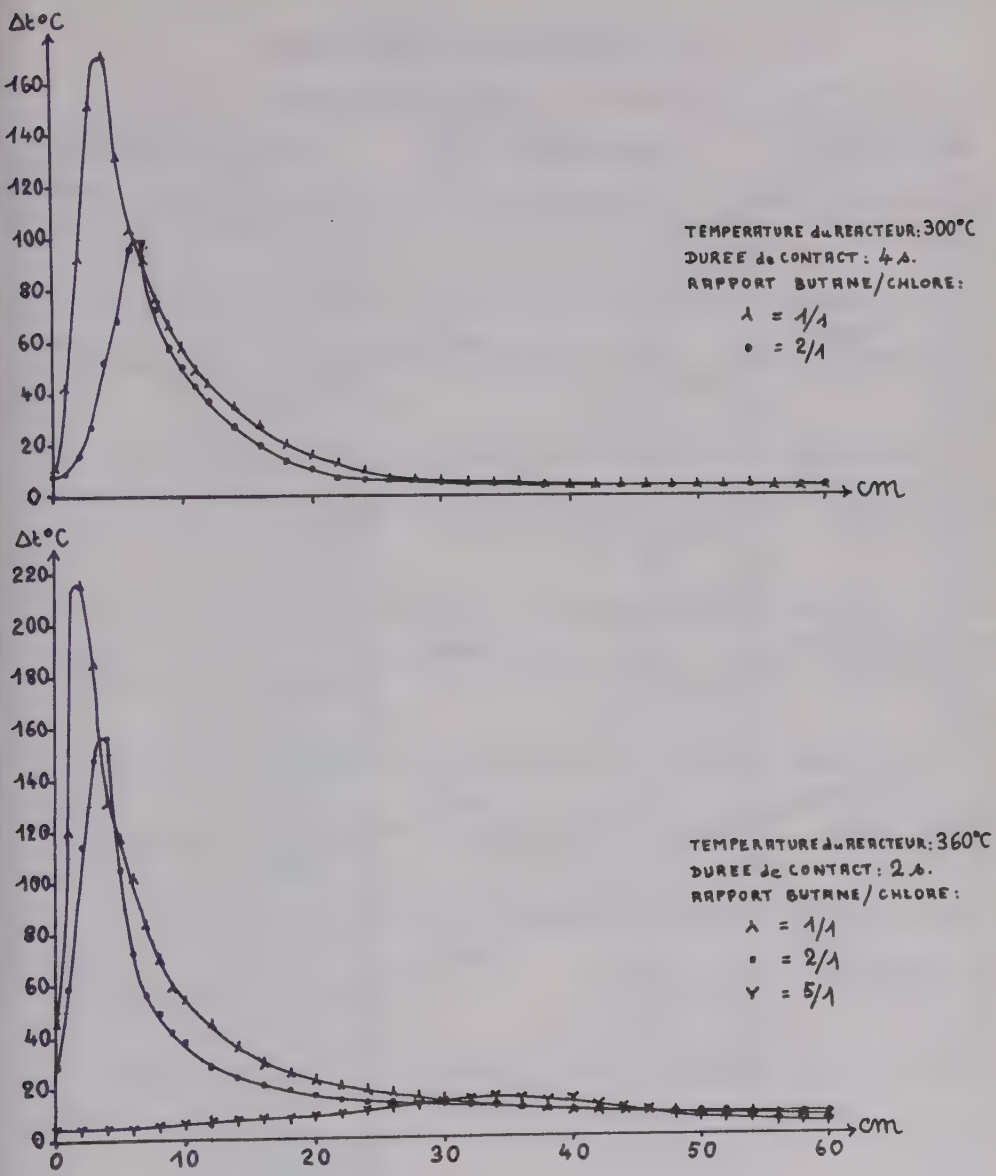
b) Graphique 24 : il donne, sous forme additive, les variations de pourcentage de l'ensemble des dérivés monochlorés d'une part et dichlorés d'autre part, en fonction du rapport molaire butane/chlore introduit. Comme pour le graphique 3, c'est l'élargissement ou le rétrécissement des zones qui indique respectivement l'augmentation ou la diminution des proportions de dérivés monochlorés (zone A) ou dichlorés (zone B).

c) Graphiques 25 à 32 : ils donnent les variations des pourcentages de chaque dérivé chloré en fonction du rapport molaire butane/chlore. Les courbes relatives à la durée de contact de 1s sont incomplètes (représentation en pointillés) en raison de conditions expérimentales non réalisables avec notre matériel.

Pour la durée de contact de 4s, nous ne donnons pas de reproduction graphique car les "courbes" correspondantes ne seraient définies que par deux points. Les valeurs obtenues (tableaux XIV à XX) permettent de constater que le début des sens de variation est le même que pour les autres durées de contact.



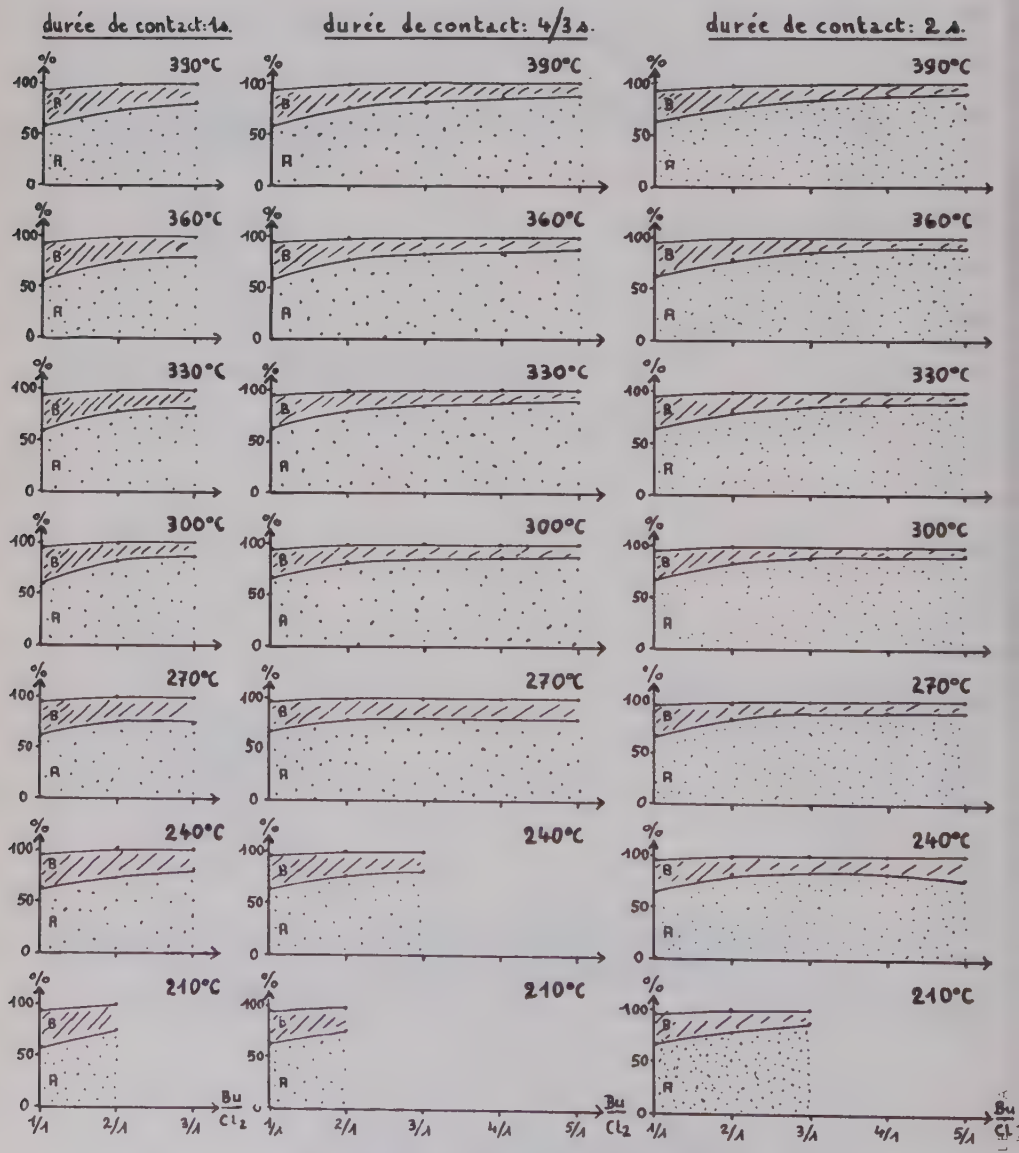
GRAPHIQUE 22



GRAPHIQUE 23

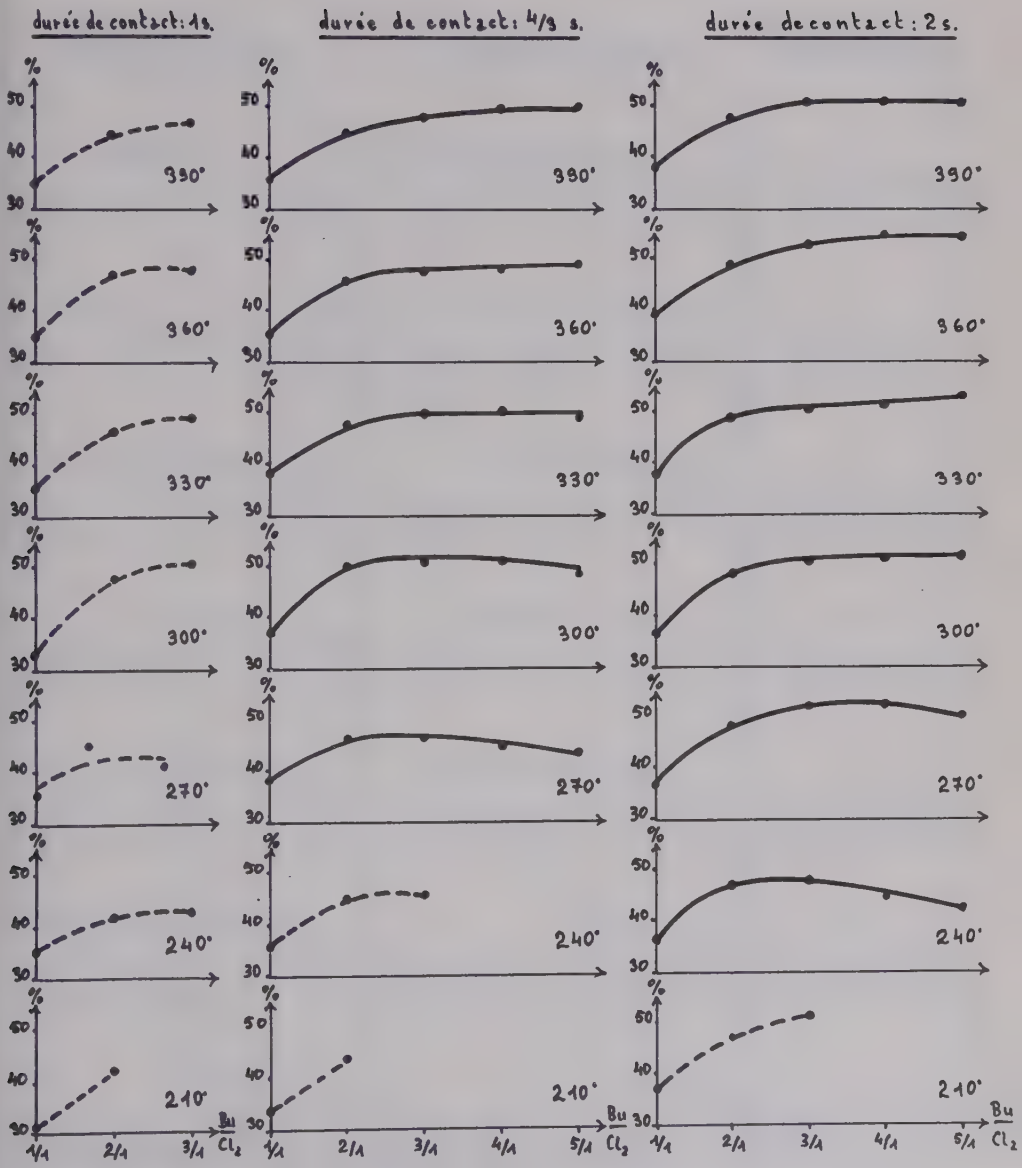
TOTAL MONOCHLORÉS : ZONE A (POINTILLÉE)

TOTAL DICHLORÉS : ZONE B (HACHURÉE)



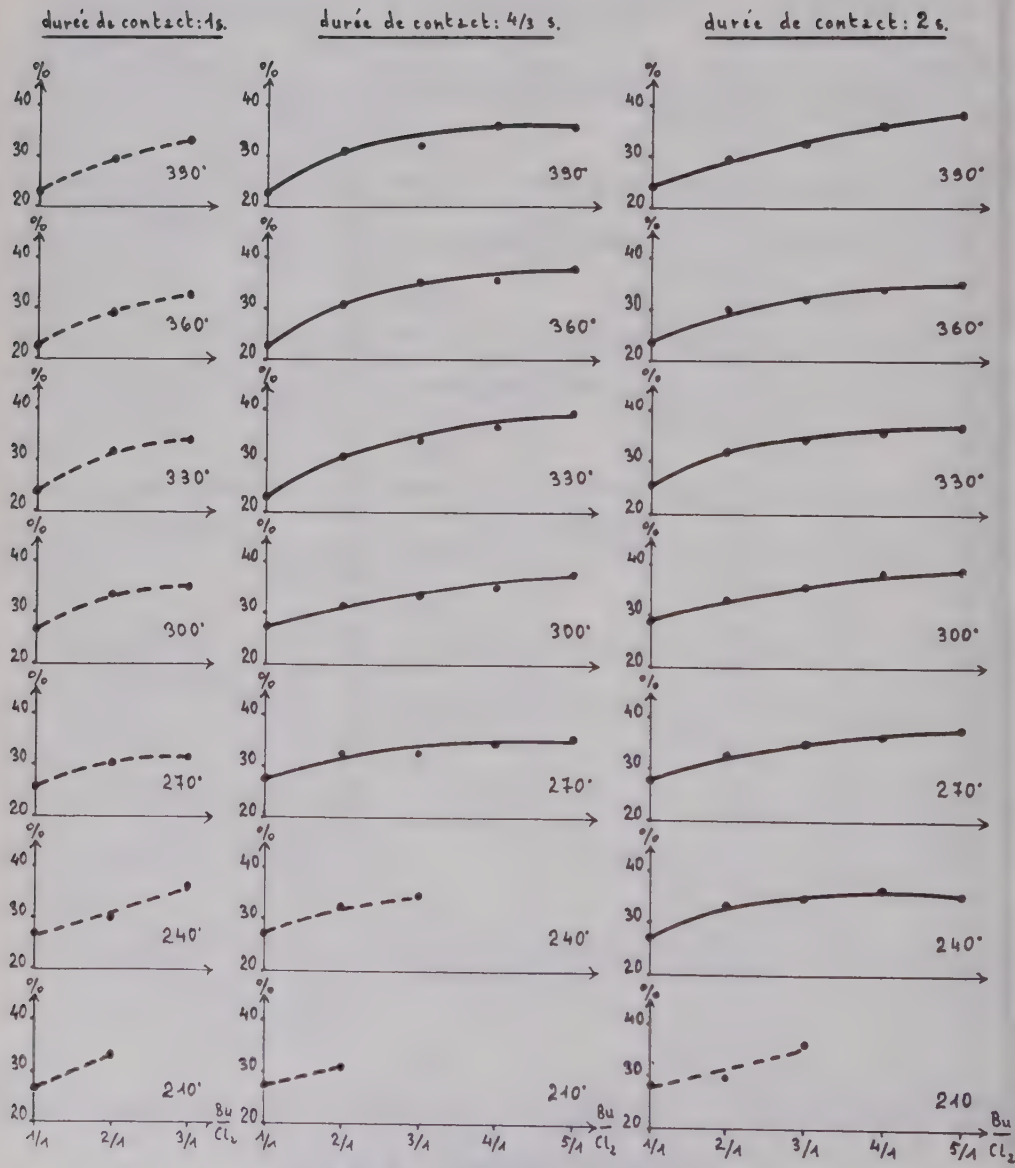
GRAPHIQUE 24

CHLORO-2 BUTANE



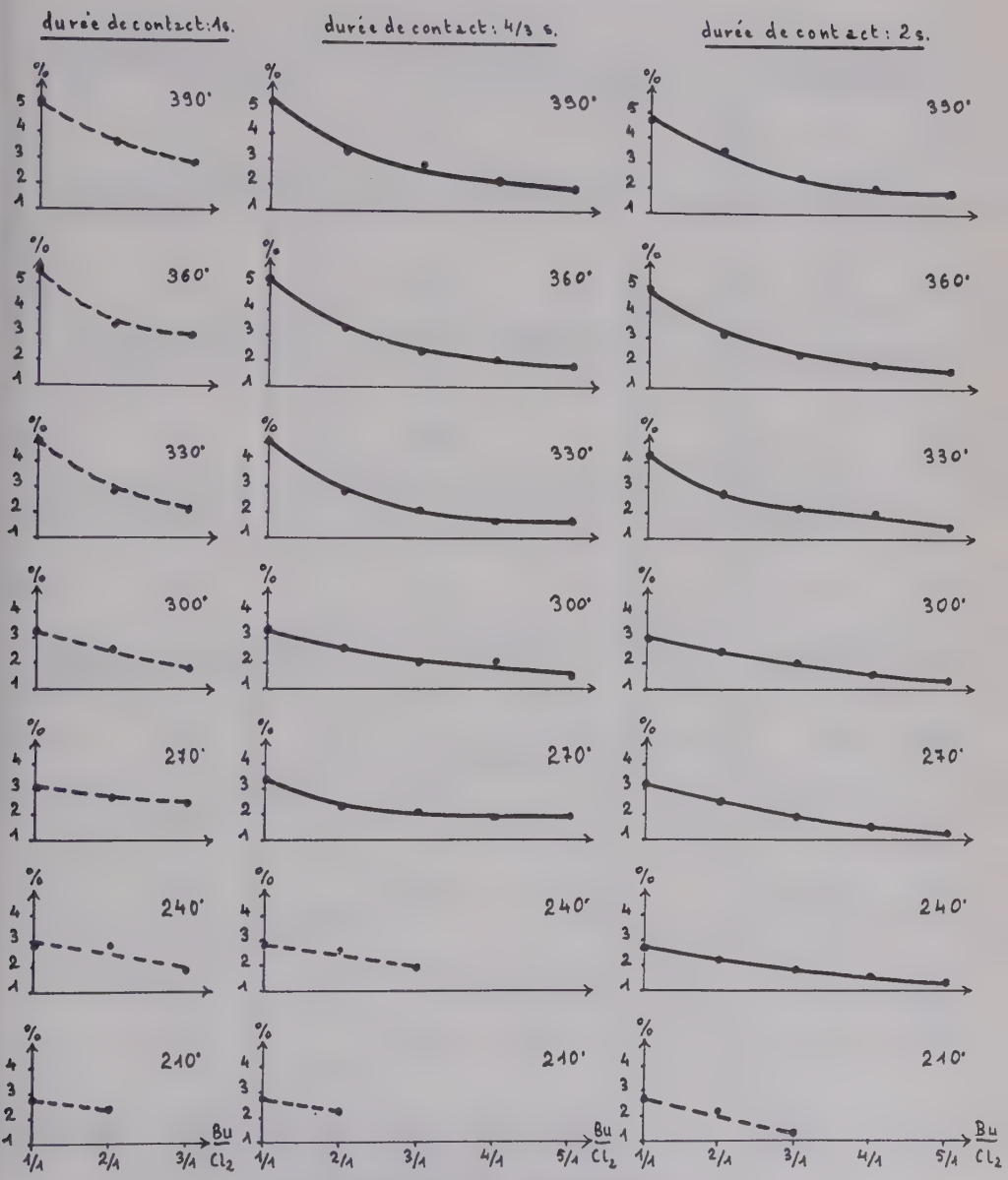
GRAPHIQUE 25

CHLORO-1BUTANE



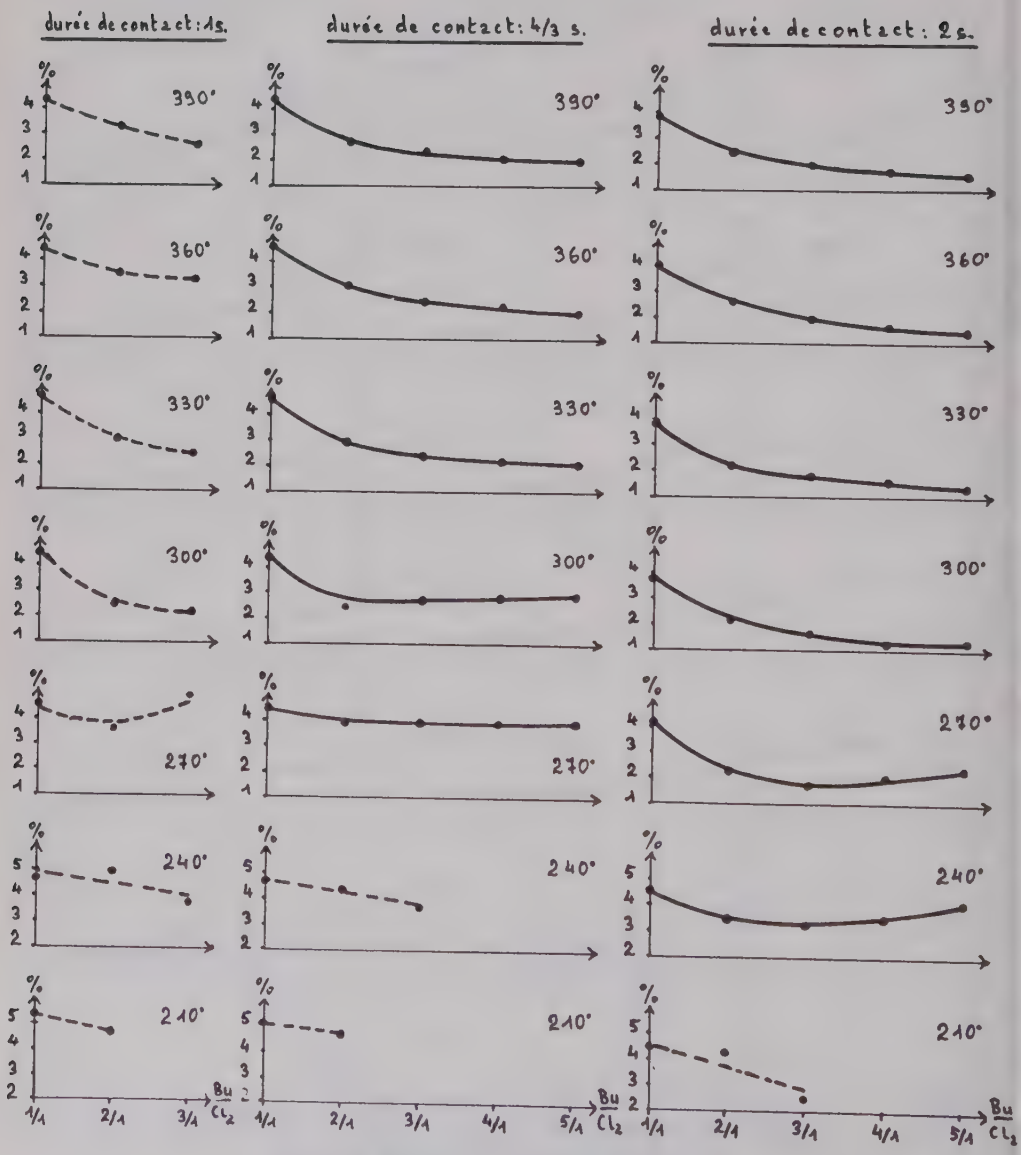
GRAPHIQUE 26

DICHLORO-2,2 BUTANE



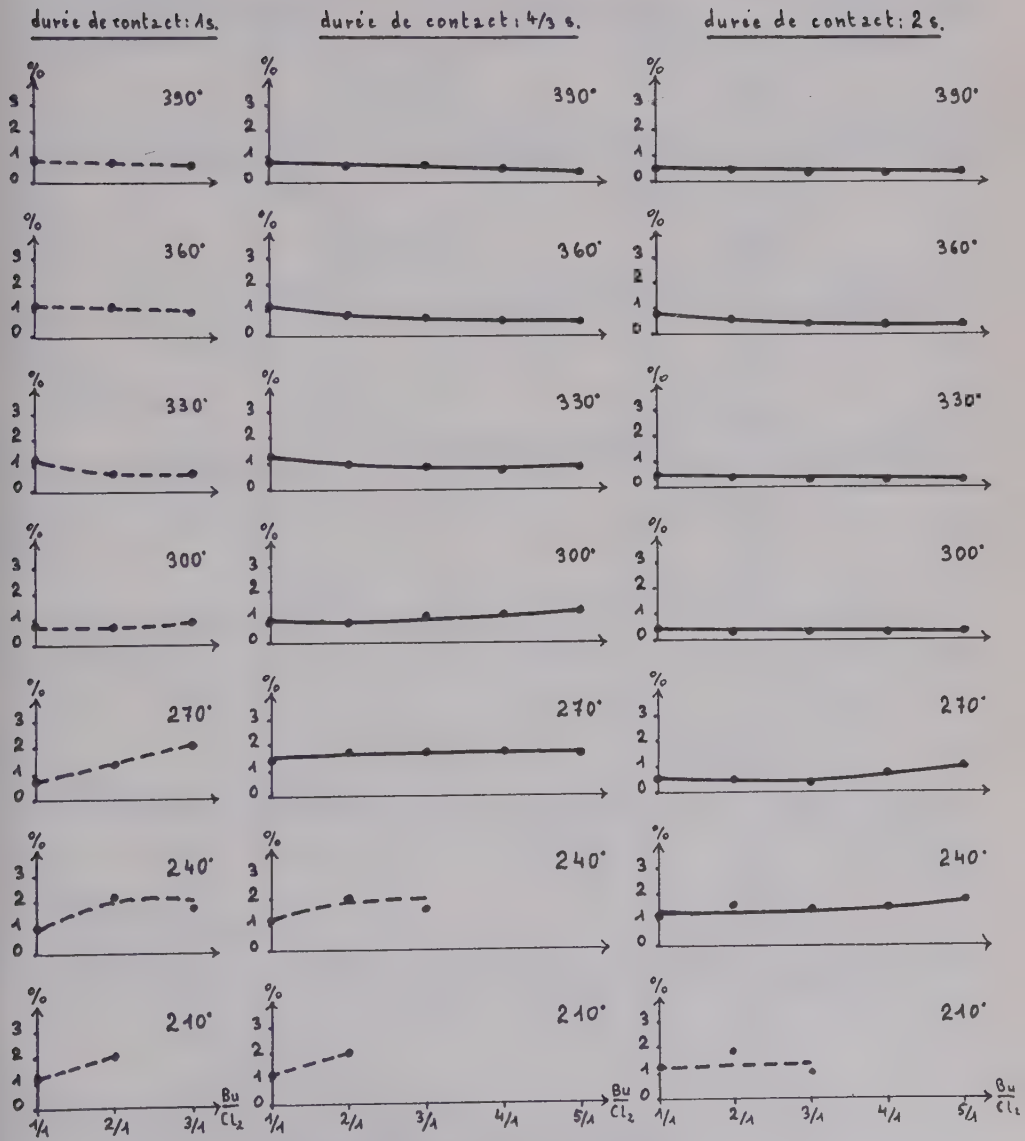
GRAPHIQUE 27

DICHLORO-1,1 BUTANE



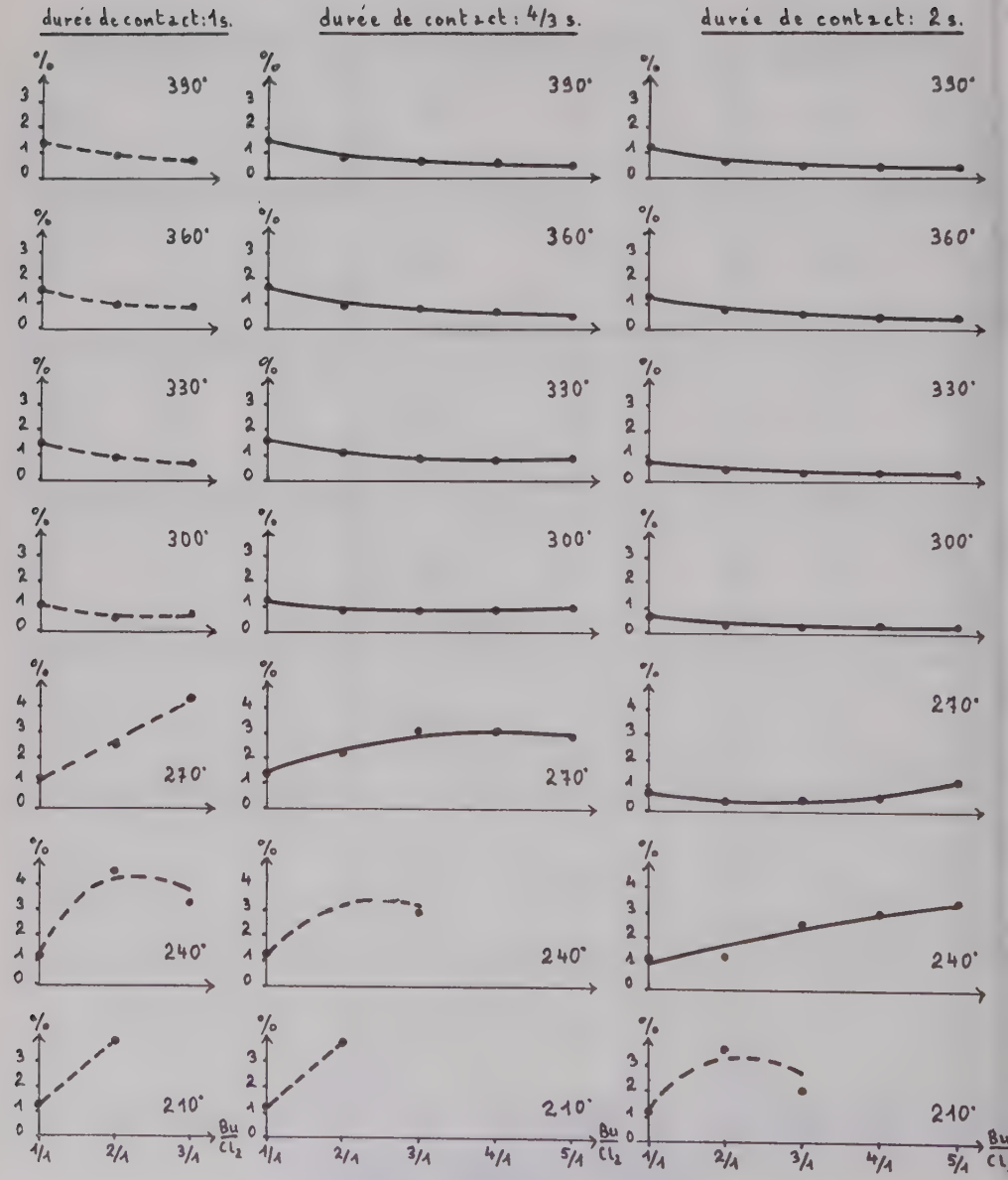
GRAPHIQUE 28

DICHLORO-2,3 BUTANE



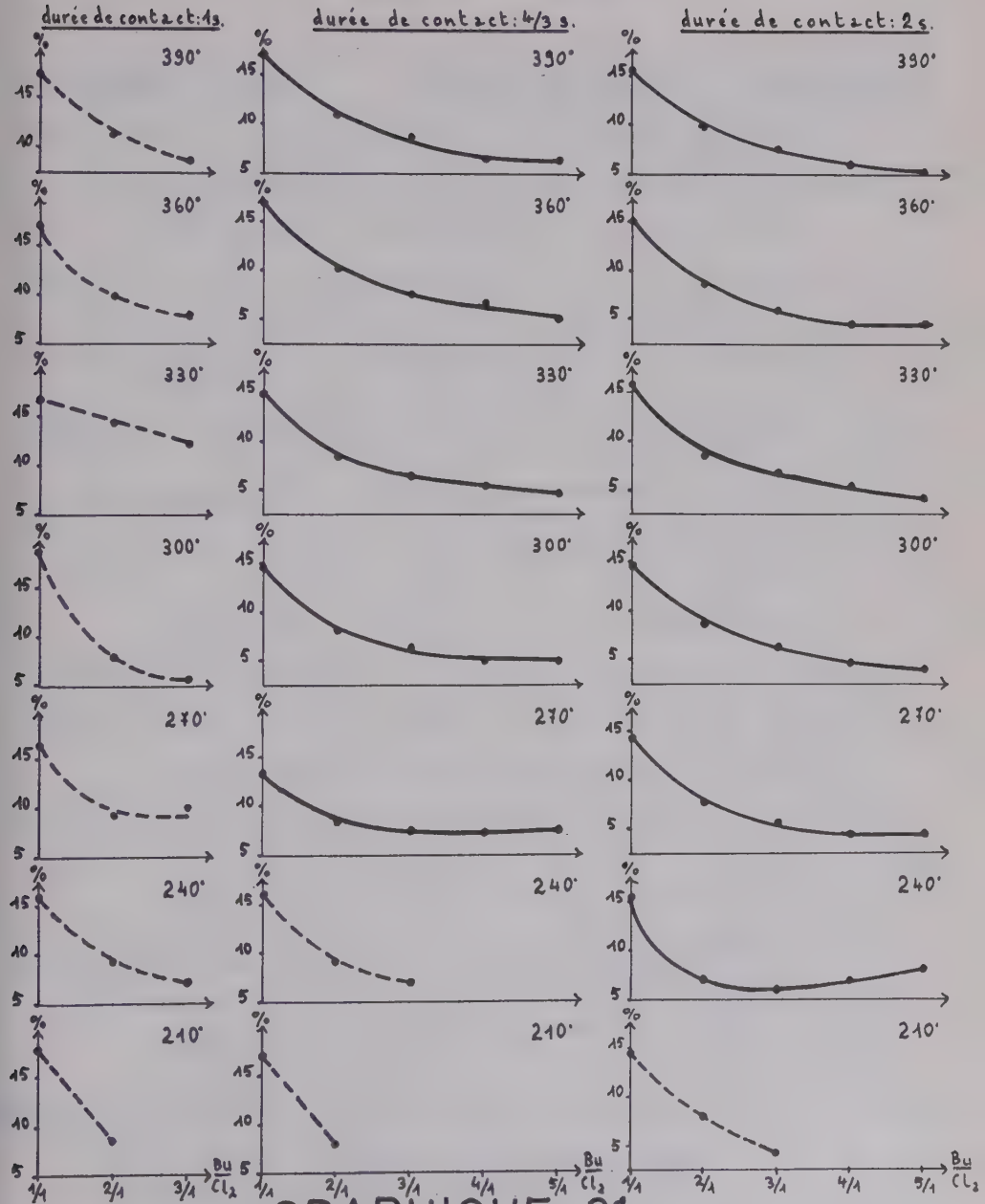
GRAPHIQUE 29

DICHLORO-1,2 BUTANE



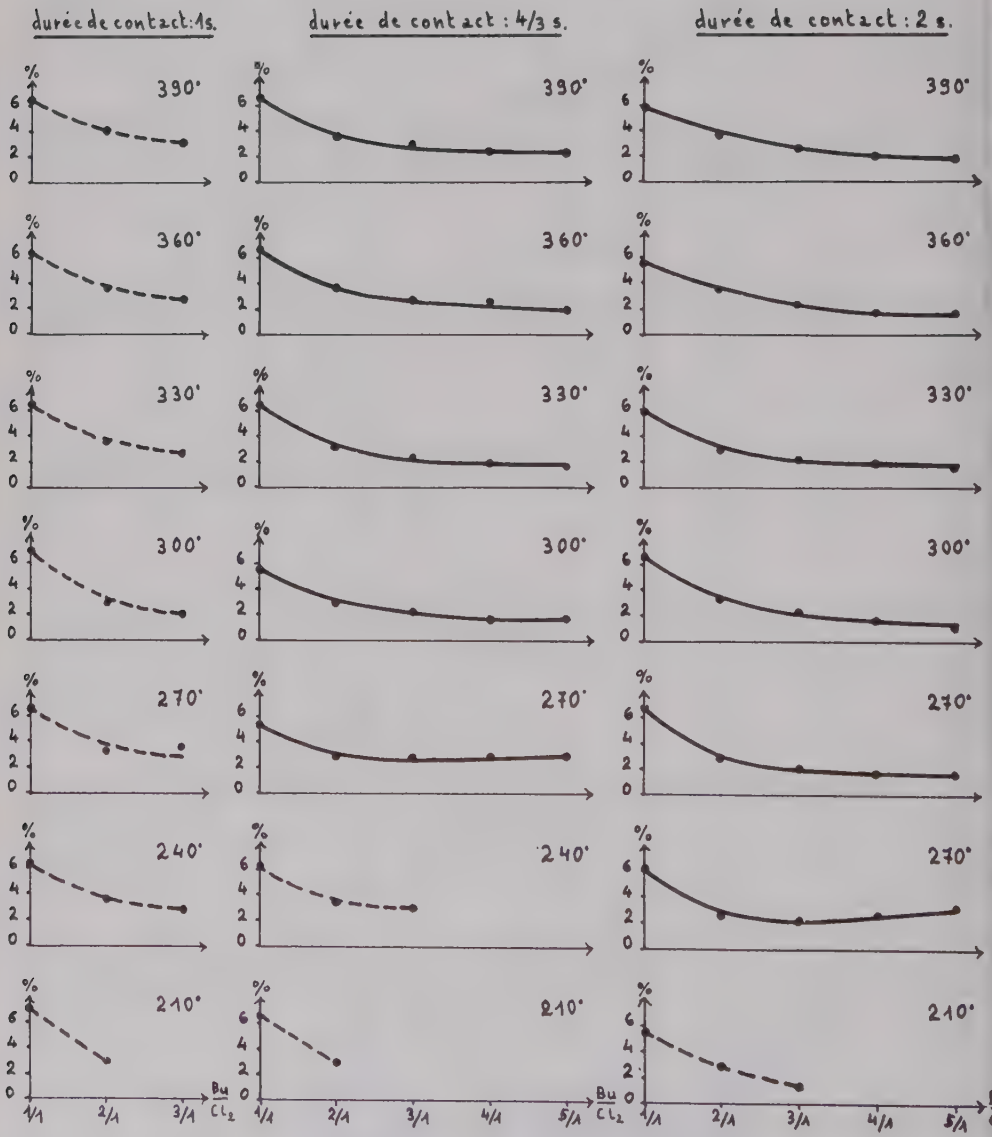
GRAPHIQUE 30

DICHLORO-1,3 BUTANE



GRAPHIQUE 31

DICHLORO-1,4 BUTANE



GRAPHIQUE 32

Butane / Chlore	2CB	1CB	2,2 DCB	1,1 DCB	2,3 DCB	1,2 DCB	1,3 DCB	1,4 DCB	Divers
1/1	42,5	28,5	2,5	3,9	1,0	1,0	12,0	4,5	4,1
2/1	53,0	32,0	1,8	2,8	1,2	1,3	5,4	1,9	0,6

Tableau XIV - Température: 210°C - Durée de contact: 4s.

1/1	39,0	29,0	2,2	4,0	0,8	1,0	13,5	5,0	5,5
2/1	49,5	32,5	2,2	3,1	1,2	0,9	7,6	2,7	0,3

Tableau XV - Température: 240°C - Durée de contact: 4s.

1/1	39,0	29,0	2,8	3,9	0,7	0,9	13,5	5,0	5,2
2/1	51,0	33,5	2,2	2,0	0,5	0,7	6,4	2,3	1,4

Tableau XVI - Température: 270°C - Durée de contact: 4s.

1/1	41,0	28,5	3,2	3,4	0,5	0,8	13,0	4,7	4,9
2/1	51,5	31,5	2,5	2,0	0,4	0,5	7,5	3,6	0,5

Tableau XVII - Température: 300°C - Durée de contact: 4 s.

1/1	42,5	27,0	3,3	3,4	0,5	0,8	13,0	5,0	4,5
2/1	51,0	32,5	2,5	2,0	0,4	0,6	7,1	2,5	1,4

Tableau XVIII - Température: 330°C - Durée de contact: 4s.

1/1	41,5	24,0	4,6	3,8	0,8	1,2	14,0	5,3	4,8
2/1	51,0	31,0	2,9	2,3	0,6	0,8	7,7	2,8	0,9

Tableau XIX - Température: 360°C - Durée de contact: 4 s.

1/1	42,0	25,0	4,2	3,3	0,3	0,8	14,0	4,8	5,6
2/1	50,5	30,0	3,1	2,1	0,4	0,4	8,7	2,9	1,9

Tableau XX - Température: 390°C - Durée de contact: 4 s.

Résultats

a) Courbes de température

Lorsque le rapport butane/chlore augmente, les courbes de température (graphiques 22 et 23) sont modifiées de façon attendue : la zone de réaction est allongée, déplacée vers la sortie du réacteur et l'amplitude du pic de température diminue.

En effet, en augmentant la concentration en butane par rapport au chlore, le butane en excès joue le rôle de diluant, ce qui diminue d'une part la fréquence des chocs actifs et assure d'autre part une meilleure évacuation des calories libérées par l'exothermicité de la réaction.

b) Composition des produits réactionnels

1) Dérivés monochlorés et dichlorés considérés globalement (graphique 24)

En considérant la variation des zones du graphique 24, nous constatons que la proportion des monochlorés (zone A) augmente avec le rapport butane/chlore et celle des dérivés dichlorés (zone B) diminue. Cependant, au-delà de la valeur 3/1 de ce rapport, ces proportions ne semblent plus être beaucoup modifiées: elles sont généralement constantes ou parfois, pour les plus basses températures, la proportion de monochlorés tend à diminuer légèrement.

Ces sens de variation, obtenus dans le cas général, ont été observés par d'autres auteurs pour la chloration d'autres hydrocarbures (47, 48, 49, 52, 54, 55).

2) Chloro-2 butane (graphique 25)

L'augmentation du rapport butane/chlore entraîne une augmentation de la proportion de chloro-2 butane, puis pour les plus basses températures, une légère diminution lorsque le rapport passe de la valeur 2/1 ou 3/1 à la valeur 5/1.

3) Chloro-1 butane (graphique 26)

Dans toutes les conditions étudiées, on peut considérer que la proportion de chloro-1 butane augmente avec le rapport butane/chlore.

4) Dichloro-2,2 butane (graphique 27)

La proportion de ce composé diminue dans tous les cas étudiés, lorsque le rapport butane/chlore croît.

5) Dichloro-1,1 butane (graphique 28)

En général, l'augmentation du rapport butane/chlore entraîne un abaissement de la proportion de ce composé. Cependant aux températures inférieures à 300°C, lorsque le rapport butane/chlore croît de 3/1 à 5/1, le taux de dichloro-1,1 butane tend à augmenter légèrement.

6) Dichloro-2,3 butane (graphique 29) et
dichloro-1,2 butane (graphique 30)

Lorsque le rapport butane/chlore augmente, la proportion de chacun de ces deux composés diminue si la température du réacteur est supérieure à 300°C, mais augmente si l'on opère à des températures inférieures à 300°C. Ces variations sont plus nettes pour le dichloro-1,2 butane que pour le dichloro-2,3 butane.

7) Dichloro-1,3 butane (graphique 31) et
dichloro-1,4 butane (graphique 32)

La proportion de chacun de ces deux composés diminue généralement lorsque le rapport butane/chlore augmente. Cependant comme dans le cas du dichloro-1,1 butane, mais de façon moins prononcée, pour les plus basses températures, leur taux tend à augmenter très légèrement lorsque le rapport butane/chlore passe de 3/1 à 5/1.

Discussion

Tous les auteurs ayant mentionné l'influence de la concentration en halogène lors de son action sur un alcane, observent que la polyhalogénation régresse lorsque la concentration en halogène diminue.

D'une manière générale, nous constatons que la proportion de dérivés dichlorés, considérés globalement, diminue lorsque le rapport butane/chlore augmente de 1/1 à 3/1. L'augmentation de ce rapport au-delà de cette dernière valeur ne modifie plus sensiblement les pourcentages de l'ensemble des monochlorés d'une part et des dichlorés d'autre part. Il ne paraît pas surprenant de constater qu'il se forme plus de dérivés dichlorés pour les concentrations en chlore les plus élevées (ce qui sera encore confirmé ultérieurement dans notre exposé) mais l'étude détaillée des proportions de chaque dérivé chloré montre qu'il n'en est pas toujours ainsi (p. ex. cas des dichloro-2,3 butane et dichloro-1,2 butane). Des variations particulières peuvent aussi être notées, ainsi que nous l'avons fait ci-dessus, et que nous allons discuter.

A - Légère tendance à l'augmentation de la proportion de la plupart des dérivés dichlorés lorsque le rapport butane/chlore croît de 3/1 à 5/1, surtout pour les plus basses températures du réacteur.

Nous en donnons une interprétation par la considération des courbes de température, qui nous montrent que l'augmentation du rapport butane/chlore entraîne :

- une diminution de la température maximale des gaz en réaction surtout lorsqu'on opère à des températures de réacteur élevées (p. ex. 300°C et 360°C)

- une augmentation de la durée réactionnelle (zone de réaction plus large et augmentation moins rapide de la pente de la tangente en un point à la partie ascendante de la courbe) qui se manifeste particulièrement aux plus basses températures de réacteur (p. ex. 240°C, graphique 22).

En augmentant le rapport butane/chlore, plusieurs effets

peuvent donc se superposer et leur importance relative dépend de la température du réacteur.

1) diminution de la température réelle de réaction , mais nous avons vu que cet effet est peu important

2) augmentation de la durée de réaction qui devrait favoriser la dichloration

3) dilution par le butane qui devrait défavoriser la dichloration.

Ce dernier effet semble généralement prépondérant mais pourrait être compensé ou même dépassé par le précédent au-delà de la valeur 3/1 du rapport butane/chlore, lorsque la température du réacteur n'est pas trop élevée. Cela expliquerait les changements de sens de variation qui tendent à se manifester dans ces conditions pour les dichloro-1,1 butane (graphique 28) dichloro-1,3 butane (graphique 31) et dichloro-1,4 butane (graphique 32). Les dichloro-2,3 butane (graphique 29) et dichloro-1,2 butane (graphique 30) ne font pas exception mais leurs variations sont plus particulières et sont discutées ci-dessous.

Seul le dichloro-2,2 butane (graphique 27) est à part et nous ne voyons pas d'explication à celà.

B - <u>Augmentation de la proportion des deux dérivés dichlorés vicinaux avec le rapport butane/chlore, lorsque la température du réacteur est inférieure à 300°C.</u>

Dans ces conditions, la proportion de dichloro-1,2 butane surtout et de dichloro-2,3 butane augmente dans tout le domaine d'accroissement du rapport butane/chlore étudié (graphiques 29 et 30). Puisque cette anomalie concerne les deux dérivés dichlorés vicinaux, nous en avons donné une interprétation en considérant les mécanismes de réaction.

Il est probable qu'aux basses températures, la dilution par le butane favorise le mécanisme de dichloration par passage intermédiaire

par un éthylénique, bien que celui-ci reste relativement peu important. Aux températures élevées, bien que la déshydrochloration des monochloroalcanes soit favorisée, l'addition de chlore sur l'éthylénique formé ne se fait pratiquement plus : il y a de préférence substitution des atomes d'hydrogène pour former des chloroalcènes (10, 11, 36). VAUGHAN et RUST (10) ont montré que, dans le cas du mélange éthane-éthylène il n'y a plus du tout addition de chlore sur l'éthylène au-delà de 293°C.

Il est donc probable, dans notre cas, que la part de dérivés dichlorés formée par ce mécanisme ne soit pas négligeable lorsque la température est inférieure à 300°C, d'autant plus d'ailleurs que la concentration en chlore est faible (56), et qu'au delà de 300°C ce mécanisme ne se manifeste plus ou peu.

Cela expliquerait bien les différences de sens de variation observées, selon la température du réacteur, pour les deux dérivés dichlorés vicinaux, les autres dérivés dichlorés ne pouvant pas se former par ce mécanisme.

Le fait que les variations du dichloro-1,2 butane soient plus prononcées que celles du dichloro-2,3 butane pourrait provenir de ce que le premier de ces composés peut se former à la fois à partir des chloro-1 butane et chloro-2 butane, alors que le second ne peut se former qu'à partir du chloro-2 butane seulement.

II^{e} PARTIE

CHLORATION THERMIQUE DU BUTANE POUR DES RAPPORTS MOLAIRES BUTANE/CHLORE INFERIEURS OU EGAUX A L'UNITE, EN PRESENCE D'UNE PROPORTION CONSTANTE D'AZOTE

-=-=-=-=-=-=-=-=-

Pour éviter des réactions de destruction explosive lorsque le taux de chlore est élevé, nous avons opéré en diluant avec de l'azote.

Une des conséquences de l'utilisation d'un diluant est d'élever la température d'initiation de la réaction. Nous avons, en effet, constaté qu'en présence de 60 % en volume d'azote, la réaction ne s'initie ni à 210°C, ni à 240°C. A 270°C l'initiation se fait difficilement ou pas du tout selon les autres conditions expérimentales.

En conséquence nous avons réalisé l'étude d'essais à 300°C et 390°C. Les résultats obtenus nous ont conduit à ne pas approfondir l'étude des réactions en présence d'excès de chlore, en raison de l'obtention de proportions élevées de dérivés d'un degré de chloration supérieur à deux (voir p. ex. tableaux XXXV, XXXVI, XXXVII).

Nous avons identifié certains de ces composés, trichlorés pour la plupart, dont la présence rend très difficile l'interprétation des résultats expérimentaux.

Par contre, grâce à la comparaison de résultats obtenus en présence et en absence d'azote, toutes autres conditions étant identiques, l'influence du diluant sur la composition des produits réactionnels nous a paru intéressante et nous y reviendrons dans la troisième partie de ce chapitre.

Etant donné la complexité des mélanges de produits réactionnels obtenus, surtout à 390°C pour les concentrations élevées en chlore, nous n'avons pas donné de représentations graphiques à nos résultats. Celles-ci n'auraient d'ailleurs pas toujours été définies par un nombre suffisant de points (influence de la température p.ex.).

Les résultats obtenus sont donnés dans des tableaux dans lesquels les proportions de tous les composés (essentiellement polyhalogénés) autres que les mono et dichlorobutanes ont été groupés dans les colonnes "Divers". Nous précisons cependant chaque fois le nombre minimum de composés correspondant à ces proportions sous la dénomination "pics", puisque ces nombres ont été déterminés par les chromatogrammes.

La dilution par 60 % d'azote a été déterminée expérimentalement comme étant celle minimum pour laquelle on n'observe pas de réactions de décomposition explosive lorsque la réaction est initiée, quelles que soient les conditions parmi celles étudiées.

Résultats obtenus à 300°C et 390°C

A - Courbes de température (graphique 33)

Nous ne donnons, à titre d'exemple, que quelques courbes de température obtenues à 300°C.

On peut constater (graphique 33, figure A) que la présence de 60 % d'azote déplace la zone de réaction vers la sortie du réacteur, que l'élévation de température est moins importante qu'en absence de diluant et que la zone de réaction est plus étalée c'est-à-dire que la durée réactionnelle est plus grande.

Nous avons déjà constaté un effet analogue lorsqu'on augmente la proportion de butane en absence de diluant (1ère partie de ce chapitre, influence du rapport butane/chlore). Ici, la zone de réaction peut se situer virtuellement, en partie ou totalement, hors du réacteur dans un certain nombre de cas, par exemple lorsque la température du réacteur est basse (210 ou 240°C). Ceci explique que la réaction ne s'initie pas à ces températures. A 270°C, la réaction s'initie seulement si la durée de contact est assez grande (zone de réaction partiellement hors du réacteur).

On peut encore noter que, lorsque le rapport butane/chlore est inférieur à l'unité, les pics de température sont très dissymétriques et présentent une longue traînée, c'est-à-dire que le retour

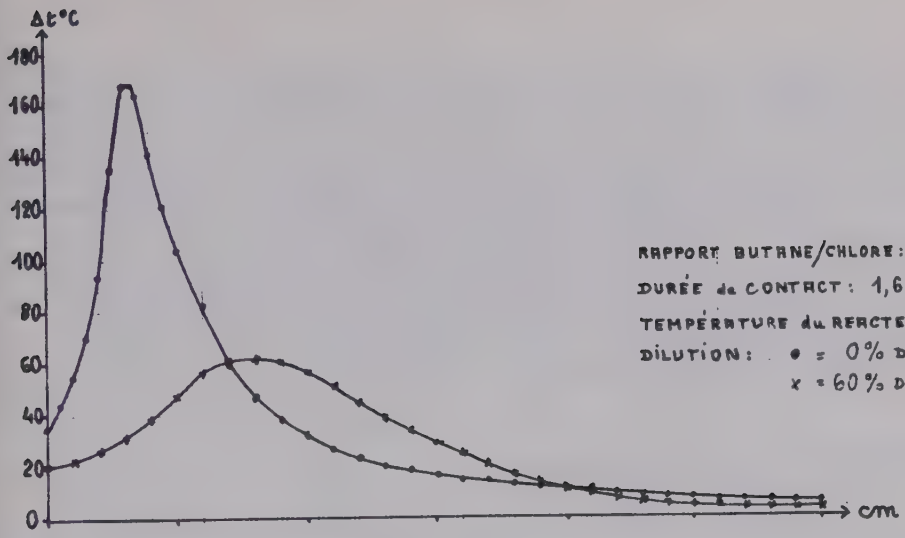


FIGURE A

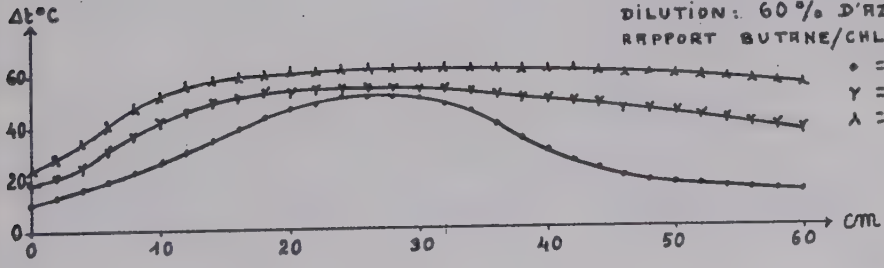


FIGURE B

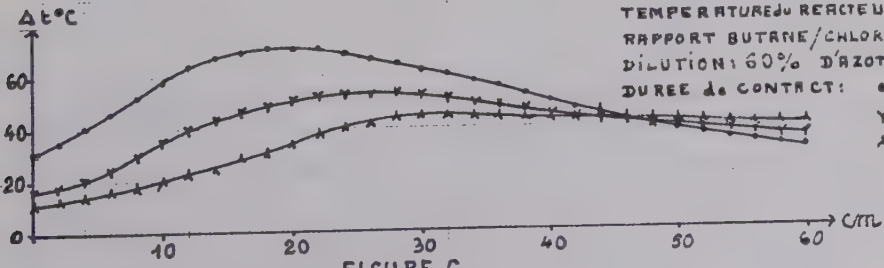


FIGURE C

GRAPHIQUE 33

vers la température du réacteur est très lent (graphique 33, figure B).

Cette différence avec l'allure des courbes obtenues en présence d'excès de butane est probablement due à une différence fondamentale des conditions de réaction: en présence d'excès de chlore, la réaction peut se poursuivre au-delà de la zone principale de réaction. En effet les dérivés chlorés formés peuvent continuer à réagir avec le chlore en excès, même lorsque tout le butane a été consommé. Ceci n'est pas le cas lorsqu'on opère en présence d'excès de butane.

B - Influence de la température

Les résultats sont groupés dans les tableaux XXI à XXXII.

Lorsque la concentration en chlore n'est pas trop élevée (butane/chlore = 1/1 ou 1/2) on remarque, comme lors de la chloration sans diluant, que la variation de température de 300 à 390°C influe relativement peu sur la composition, surtout si l'on considère globalement les dérivés monochlorés d'une part et les dérivés dichlorés d'autre part (tableaux XXI à XXIV, XXVIII, XXIX).

Pour les concentrations en chlore plus élevées (butane/chlore = 1/3, 1/4, 1/5) la présence de nombreux composés nouveaux (polychlorés et produits chlorés de pyrolyse), dont la proportion peut atteindre 80 %, ne nous permet pas d'interpréter correctement les résultats obtenus.

Discussion

Il est bien entendu difficile de tirer des conclusions précises à l'aide de résultats obtenus pour deux températures seulement, d'autant plus que les erreurs sur les valeurs indiquées sont, le plus souvent, plus grandes que celles portant sur les résultats de la première partie du chapitre. Cette plus grande imprécision est due aux nombreuses superpositions de pics sur les chromatogrammes, qui rendent moins précises les interprétations quantitatives. De plus, les facteurs de correction utilisés pour l'analyse quantitative (voir partie analy-

Température	2CB	1CB	2,2 DCB	1,1 DCB	2,3 DCB	1,2 DCB	1,3 DCB	1,4 DCB	Total monochlorés	Total dichlorés	Divers
300	29,0	24,0	4,4	5,6	3,2	4,8	18,0	7,2	53,0	43,2	3,8(3 p.)*
390	27,5	22,5	6,0	4,7	0,8	1,2	24,5	9,6	50,0	49,3	0,7(3 p.)

Tableau XXI - Durée de contact: 1,6s. - Butane/chlore: 1/1

300	18,5	12,0	6,0	9,8	4,0	4,2	25,0	9,2	30,5	58,2	11,3(5 p.)
390	18,0	12,5	8,5	6,0	1,5	2,3	29,0	10,4	30,5	57,7	11,8(6 p.)

Tableau XXII - Durée de contact: 1,6s. - Butane/chlore: 1/2

300	28,5	19,0	4,6	8,0	3,8	7,8	19,0	7,7	47,5	50,9	1,6(3 p.)
390	29,0	21,0	4,8	6,6	1,7	1,4	23,0	8,2	50,0	45,7	4,3(4 p.)

Tableau XXIII - Durée de contact: 0,8s. - Butane/chlore: 1/1

300	15,5	8,6	4,5	8,4	5,0	7,2	23,0	8,2	24,1	56,3	19,6(6 p.)
390	17,5	11,0	6,8	8,4	3,1	2,9	26,5	7,4	28,5	55,1	16,4(7 p.)

Tableau XXIV - Durée de contact: 0,8s. - Butane/chlore: 1/2

300	7,7	2,5	4,5	9,3	5,1	6,0	22,0	8,8	10,2	55,7	34,1(6 p.)
390	9,3	4,1	6,4	8,6	3,3	5,5	22,5	4,6	13,4	50,9	35,7(13p.)

Tableau XXV - Durée de contact: 0,8s. - Butane/chlore: 1/3

300	6,0	1,5	4,2	8,8	5,2	5,2	20,5	8,1	7,5	52,0	40,5(8 p.)
390	1,9	1,0	2,4	3,1	3,2	8,5	7,9	1,6	2,9	26,7	70,4(22p.)

Tableau XXVI - Durée de contact: 0,8s. - Butane/chlore: 1/4

300	3,8	0,9	3,6	7,7	4,6	3,7	17,5	7,5	4,7	44,6	50,7(8p.)
390	1,4	1,0	0,8	1,2	4,1	8,1	1,8	0,9	2,4	16,9	80,7(23p.)

Tableau XXVII - Durée de contact: 0,8s. - Butane/chlore:1/5

300	19,0	12,0	4,8	9,8	4,9	9,7	27,0	10,7	31,0	66,9	2,1(4p.)
390	27,0	19,0	5,6	7,9	3,6	3,2	22,5	8,1	46,0	49,4	4,6(4p.)

Tableau XXVIII - Durée de contact: 0,55s. - Butane/chlore: 1/1

300	12,5	5,9	5,2	10,2	5,4	7,4	26,5	9,8	18,4	64,5	17,1(5 p.)
390	14,5	9,0	6,5	8,0	3,5	5,7	22,0	6,0	23,5	51,7	24,8(8 p.)

Tableau XXIX - Durée de contact: 0,55s. - Butane/chlore: 1/2

300	7,5	3,4	3,8	8,0	4,3	6,3	23,5	4,6	10,9	50,5	38,6(7 p.)
390	4,5	2,1	4,7	5,5	3,1	8,7	17,0	4,7	6,6	43,7	49,7(14p.)

Tableau XXX - Durée de contact: 0,55s. - Butane/chlore: 1/3

300	5,4	2,5	2,8	7,3	4,4	5,5	22,5	3,8	7,9	46,3	45,8(7 p.)
390	1,7	0,8	2,4	2,5	2,8	9,1	8,4	2,2	2,5	29,9	67,6(20p.)

Tableau XXXI - Durée de contact: 0,55s. - Butane/chlore: 1/4

300	5,0	2,1	2,6	6,9	4,1	4,9	21,0	3,0	7,1	23,6	69,3(8 p.)
390	1,4	0,6	1,4	1,3	2,4	9,3	4,5	1,5	2,0	20,4	77,6(22p.)

Tableau XXXII - Durée de contact: 0,55s. - Butane/chlore: 1/5

* p. = pics

tique) ne sont pas connus pour les substances nouvelles qui apparaissent.

Lorsque la concentration en chlore n'est pas trop élevée, l'influence de la température sur la composition est faible, ce que nous avons déjà constaté et expliqué précédemment (p.43). Les sens des légères variations individuelles que l'on peut noter sont analogues à ceux de la première partie. Pour les plus fortes concentrations en chlore, une seule conclusion nette se dégage : l'élévation de température favorise la polychloration et la pyrolyse.

Le cas des dérivés dichlorés vicinaux nous semble cependant intéressant à noter. Pour des concentrations en chlore pas trop élevées, leur proportion diminue lorsque la température augmente, conformément à ce que nous avons observé et discuté dans la première partie. Cependant on constate, aux concentrations élevées en chlore, un phénomène inverse. La proportion du dichloro-1,2 butane augmente avec la température et devient, avec le dichloro-2,3 butane, les dichlorés les plus importants du mélange. Ceci nous paraît remarquable, compte tenu de leur proportion généralement peu importante et de la stabilité assez faible du dichloro-1,2 butane (29). Cependant, nous sommes obligés de faire des réserves sur ce résultat: l'apparition de nouveaux composés (23 p. ex. à 390°C pour un rapport butane/chlore = 1/5 et une durée de contact de 0,8 s.) répartis sur tout le chromatogramme, rend possible des superpositions éventuelles de pics.

C - Influence de la durée de contact

Les résultats sont donnés dans les tableaux XXXIII à XLII ci-dessous.

Nous n'en donnons pas de représentation graphique car, le plus souvent, nous ne disposons seulement que de deux valeurs différentes de la durée de contact. Pour les concentrations en chlore pas trop élevées (butane/chlore = 1/1 ou 1/2), nous constatons, comme dans la première partie, que l'augmentation de la durée de contact entraîne une augmentation de la proportion de monochlorés et une diminution de celle des dichlorés. Les variations sont moins nettes pour les

Durée de contact en s.	2CB	1CB	2,2 DCB	1,1 DCB	2,3 DCB	1,2 DCB	1,3 DCB	1,4 DCB	Total mono-chlo-rés	Total di-chlo-rés	Divers
0,55	19,0	12,0	4,8	9,8	4,9	9,7	27,0	10,5	31,0	66,9	2,1(4 pics)
0,8	28,5	19,0	4,6	8,0	3,8	7,8	19,0	7,7	47,5	50,9	1,6(3 pics)
1,6	29,0	24,0	4,4	5,6	3,2	4,8	18,0	7,2	53,0	43,2	3,8(3 pics)

Tableau XXXIII - Température: 300°C - Butane/chlore: 1/1

0,55	12,5	5,9	5,2	10,2	5,4	7,4	26,5	9,8	18,4	64,5	17,1(5 pics)
0,8	15,5	8,6	4,5	8,4	5,0	7,2	23,0	8,2	24,1	56,3	19,6(6 pics)
1,6	18,5	12,0	6,0	9,8	4,0	4,2	25,0	9,2	30,5	58,2	11,3(5 pics)

Tableau XXXIV - Température: 300°C - Butane/chlore: 1/2

0,55	7,5	3,4	3,8	8,0	4,3	6,3	23,5	4,6	10,9	50,5	38,6(7 pics)
0,8	7,7	2,5	4,5	9,3	5,1	6,0	22,0	8,8	10,2	55,7	34,1(6 pics)

Tableau XXXV - Température: 300°C - Butane/chlore: 1/3

0,55	5,4	2,5	2,8	7,3	4,4	5,5	22,5	3,8	7,9	46,3	45,8(7pics)
0,8	6,0	1,5	4,2	8,8	5,2	5,2	20,5	8,1	7,5	52,0	40,5(8pics)

Tableau XXXVI - Température: 300°C - Butane/chlore: 1/4

0,55	5,0	2,1	2,6	6,9	4,1	4,9	21,0	3,0	7,1	23,6	69,3(8 pics)
0,8	3,8	0,9	3,9	7,7	4,6	3,7	17,5	7,5	4,7	44,6	50,7(8 pics)

Tableau XXXVII - Température: 300°C - Butane/chlore: 1/5

0,55	27,0	19,0	5,6	7,9	3,6	3,2	22,5	8,1	46,0	49,4	4,6(4 pics)
0,8	29,0	21,0	4,8	6,6	1,7	1,4	23,0	8,2	50,0	45,7	4,3(4 pics)
1,6	27,5	22,5	6,0	4,7	0,8	1,2	24,5	9,6	50,0	49,3	0,7(3 pics)

Tableau XXXVIII - Température: 390°C - Butane/chlore: 1/1

0,55	14,5	9,0	6,5	8,0	3,5	5,7	22,0	6,0	23,5	51,7	24,8(8 pics)
0,8	17,5	11,0	6,8	8,4	3,1	2,9	26,5	7,4	28,5	55,1	16,4(7 pics)
1,6	18,0	12,5	8,5	6,0	1,5	2,3	29,0	10,4	30,5	57,7	11,8(6 pics)

Tableau XXXIX - Température: 390°C - Butane/chlore: 1/2

0,55	4,5	2,1	4,7	5,5	3,1	8,7	17,0	4,7	6,6	43,7	49,7(14pics)
0,8	9,3	4,1	6,4	8,6	3,3	5,5	22,5	4,6	13,4	50,9	35,7(13pics)

Tableau XL - Température: 390°C - Butane/chlore: 1/3

0,55	1,7	0,8	2,4	2,5	2,8	9,1	8,4	2,2	2,5	27,4	70,1(20pics)
0,8	1,9	1,0	2,4	3,1	3,2	8,5	7,9	1,6	2,9	26,7	70,4(22pics)

Tableau XLI - Température: 390°C - Butane/chlore: 1/4

0,55	1,4	0,6	1,4	1,3	2,4	9,3	4,5	1,5	2,0	20,4	77,6(22pics)
0,8	1,4	1,0	0,8	1,2	4,1	8,1	1,8	0,9	2,4	16,9	80,7(23pics)

Tableau XLII - Température: 390°C - Butane/chlore: 1/5

concentrations plus élevées en chlore (butane/chlore = 1/3, 1/4, 1/5) où la polychloration et les réactions destructives du chlore deviennent très importantes et gênent les interprétations.

Discussion

Nous reprenons ici, pour les valeurs 1/1 et 1/2 du rapport butane/chlore, les interprétations déjà proposées précédemment (première partie, influence de la durée de contact).

L'observation des courbes de température dont nous donnons un exemple (graphique 33, figure C) nous permet de voir que l'augmentation de la durée de contact dans le réacteur entraîne en réalité une diminution de la longueur de la zone réactionnelle.

Ceci n'est cependant plus aussi net pour les concentrations élevées en chlore (butane/chlore = 1/3, 1/4, 1/5). Dans ces conditions les courbes de température ne présentent plus une zone de réaction relativement étroite, sous forme d'un pic de température, mais une zone étalée recouvrant la presque totalité du réacteur (graphique 33, figure B).

Ainsi que nous l'avons déjà signalé, ceci correspond sans doute à une continuation de la chloration des dérivés mono ou dichlorés déjà formés, entraînant une augmentation de la proportion des polychlorés.

D - Influence du rapport butane/chlore

Les résultats sont donnés dans les tableaux XLIII à XLVIII ci-dessous.

Pour les deux températures étudiées, quelle que soit la durée de contact, une augmentation de la concentration en chlore entraîne une diminution rapide du taux des monochlorés. La proportion de l'ensemble des dérivés dichlorés et polychlorés augmente, bien que celle des dichlorés considérée isolément décroisse après passage par un

Butane Chlore	2CB	1CB	2,2 DCB	1,1 DCB	2,3 DCB	1,2 DCB	1,3 DCB	1,4 DCB	Total mono-chlo-rés	Total di-chlo-rés	Divers
1/1	29,0	24,0	4,4	5,6	3,2	4,8	18,0	7,2	53,0	43,2	3,8(3 pics)
1/2	18,5	12,0	6,0	9,8	4,0	4,2	25,0	9,2	30,5	58,2	11,3(5 pics)

Tableau XLIII - Température: 300°C - Durée de contact: 1,6s.

1/1	28,5	19,0	4,6	8,0	3,8	7,8	19,0	7,7	47,5	50,9	1,6(3 pics)
1/2	15,5	8,6	4,5	8,4	5,0	7,2	23,0	8,2	24,1	56,7	19,2(6 pics)
1/3	7,7	2,5	4,5	9,3	5,1	6,0	22,0	8,8	10,2	55,7	34,1(6 pics)
1/4	6,0	1,5	4,2	8,8	5,2	5,2	20,5	8,1	7,5	52,0	40,5(8 pics)
1/5	3,8	0,9	3,6	7,7	4,6	3,7	17,5	7,5	4,7	44,6	50,7(8 pics)

Tableau XLIV - Température: 300°C - Durée de contact: 0,8s.

1/1	19,0	12,0	4,8	9,8	4,9	9,7	27,0	10,7	31,0	66,9	2,1(4 pics)
1/2	12,5	5,9	5,2	10,2	5,4	7,4	26,5	9,8	18,4	64,5	17,1(5 pics)
1/3	7,5	3,4	3,8	8,0	4,3	6,3	23,5	4,6	10,9	50,5	38,6(7 pics)
1/4	5,4	2,5	2,8	7,3	4,4	5,5	22,5	3,8	7,9	46,3	45,8(7 pics)
1/5	5,0	2,1	2,6	6,9	4,1	4,9	21,0	3,0	7,1	23,6	69,3(8 pics)

Tableau XLV - Température: 300°C - Durée de contact: 0,55s.

1/1	27,5	22,5	6,0	4,7	0,8	1,2	24,5	9,6	50,0	49,3	0,7(3 pics)
1/2	18,0	12,5	8,5	6,0	1,5	2,3	29,0	10,4	30,5	57,7	11,8(6 pics)

Tableau XLVI - Température: 390°C - Durée de contact: 1,6s.

1/1	29,0	21,0	4,8	6,6	1,7	1,4	23,0	8,2	50,0	45,7	4,3(4 pics)
1/2	17,5	11,0	6,8	8,4	3,1	2,9	26,5	7,4	28,5	55,1	16,4(7 pics)
1/3	9,3	4,1	6,4	8,6	3,3	5,5	22,5	4,6	13,4	50,9	35,7(13pics)
1/4	1,9	1,0	2,4	3,1	3,2	8,5	7,9	1,6	2,9	26,7	70,4(22pics)
1/5	1,4	1,0	0,8	1,2	4,1	8,1	1,8	0,9	2,4	16,9	80,7(23pics)

Tableau XLVII - Température: 390°C - Durée de contact: 0,8s.

1/1	27,0	19,0	5,6	7,9	3,6	3,2	22,5	8,1	46,0	49,4	4,6(4 pics)
1/2	14,5	9,0	6,5	8,0	3,5	5,7	22,0	6,0	23,5	51,7	24,8(8 pics)
1/3	4,5	2,1	4,7	5,5	3,1	8,7	17,0	4,7	6,6	43,7	49,7(14pics)
1/4	1,7	0,8	2,4	2,5	2,8	9,1	8,4	2,2	2,5	27,4	70,1(20pics)
1/5	1,4	0,6	1,4	1,3	2,4	9,3	4,5	1,5	2,0	20,4	77,6(22pics)

Tableau XLVIII - Température: 390°C - Durée de contact: 0,55s.

maximum, généralement pour la valeur 1/2 du rapport butane/chlore.

Cette diminution des dichlorés traduit un passage important à des composés plus fortement chlorés; on voit en effet apparaître de nombreux composés nouveaux, surtout pour les faibles durées de contact (voir colonnes "Divers").

Si l'on considère les variations propres à chaque dérivé chloré, nous constatons qu'à la température de 390°C et pour une durée de contact de 0,8s, la proportion de dichloro-2,3 butane augmente constamment avec la concentration en chlore. Il en est de même, contrairement aux autres dérivés dichlorés, de celle du dichloro-1,2 butane pour des durées de contact de 0,8s et 0,55s. Ceci n'est pas le cas si l'on opère à la température de 300°C.

Discussion

Il paraît normal, ainsi que nous l'avons dit dans la première partie, de constater que dans le cas général, la polychloration soit favorisée par les concentrations élevées en chlore.

En ce qui concerne le cas particulier des deux dérivés vicinaux, mentionné ci-dessus, nous avons déjà observé dans la première partie du chapitre (voir p. 75), une anomalie que nous rappelons ici : aux basses températures (inférieures à 300°C), les pourcentages de dichloro-1,2 butane et de dichloro-2,3 butane diminuent lorsque la concentration en chlore augmente, alors qu'ils croissent si l'on opère à des températures supérieures à 300°C.

Si nous admettons ici que la température de 300°C correspond aux basses températures de la première partie (ce qui est plausible puisque la température d'initiation est déplacée, par la présence du diluant, vers des valeurs plus élevées), nous observons bien, pour ces deux composés, le même phénomène. Nous en avons donné une interprétation en considérant des mécanismes de réaction et nous pensons que ces mêmes considérations peuvent s'appliquer ici.

Rappelons cependant que nous avons aussi émis des réserves au sujet des variations anormales du taux des dérivés vicinaux (voir p.82). Ces variations pourraient,en effet,être faussées par des superpositions éventuelles de pics chromatographiques, à cause de l'apparition de composés nouveaux.

IIIe PARTIE

CHLORATION EN PRESENCE D'UN DILUANT

Nous avons constaté précédemment (1ère partie) que la proportion de dérivés dichlorés est d'autant plus élevée que la durée de contact est faible (débits élevés). Pour atteindre des valeurs du débit global supérieures à celles étudiées jusqu'ici (non réalisables avec nos débitmètres), nous avons agi sur celui-ci par addition d'un diluant inerte vis-à-vis de la chloration thermique (azote).

D'autre part nous avons constaté (2^e partie) que la seule présence du diluant peut influencer la composition du mélange des produits de réaction.

Ceci nous a conduit à effectuer une étude plus poussée de l'influence du diluant sous les deux aspects suivants :

A) Variation de la durée de contact, par addition d'azote, à dilution constante.

B) Influence de la dilution à durée de contact constante.

Nous avons déjà signalé qu'en présence d'azote la réaction ne s'initie pas en-dessous de 250°C dans les conditions que nous utilisons, et qu'à 270°C elle ne s'initie pas dans tous les cas.

Cela nous a amené à travailler à 300 et 390°C et l'étude a été réalisée pour le rapport butane/chlore = 1/1. Dans ces conditions, il y a réaction dans tous les cas.

A) Variation de la durée de contact à dilution constante

Les résultats sont donnés par les graphiques 34 à 41 ci-après. Ils complètent ceux relatifs à l'étude de l'influence de la durée de contact, réalisée essentiellement dans la première partie du présent chapitre. A 300°C nous retrouvons les mêmes sens de variation que ceux

déjà observés, c'est-à-dire que pour des durées de contact croissantes, les monochlorés augmentent et les dichlorés diminuent.

A 390°C le phénomène est généralement le même, excepté pour les dichloro-2,2 butane, dichloro-1,3 butane et dichloro-1,4 butane dont les proportions augmentent avec la durée de contact si la dilution est supérieure à 50 %.

Notons que les variations de proportion sont souvent assez importantes pour les durées de contact inférieures à la seconde, surtout à 300°C et pour les grandes dilutions. Ceci est d'ailleurs particulièrement marqué pour les deux dérivés dichlorés vicinaux.

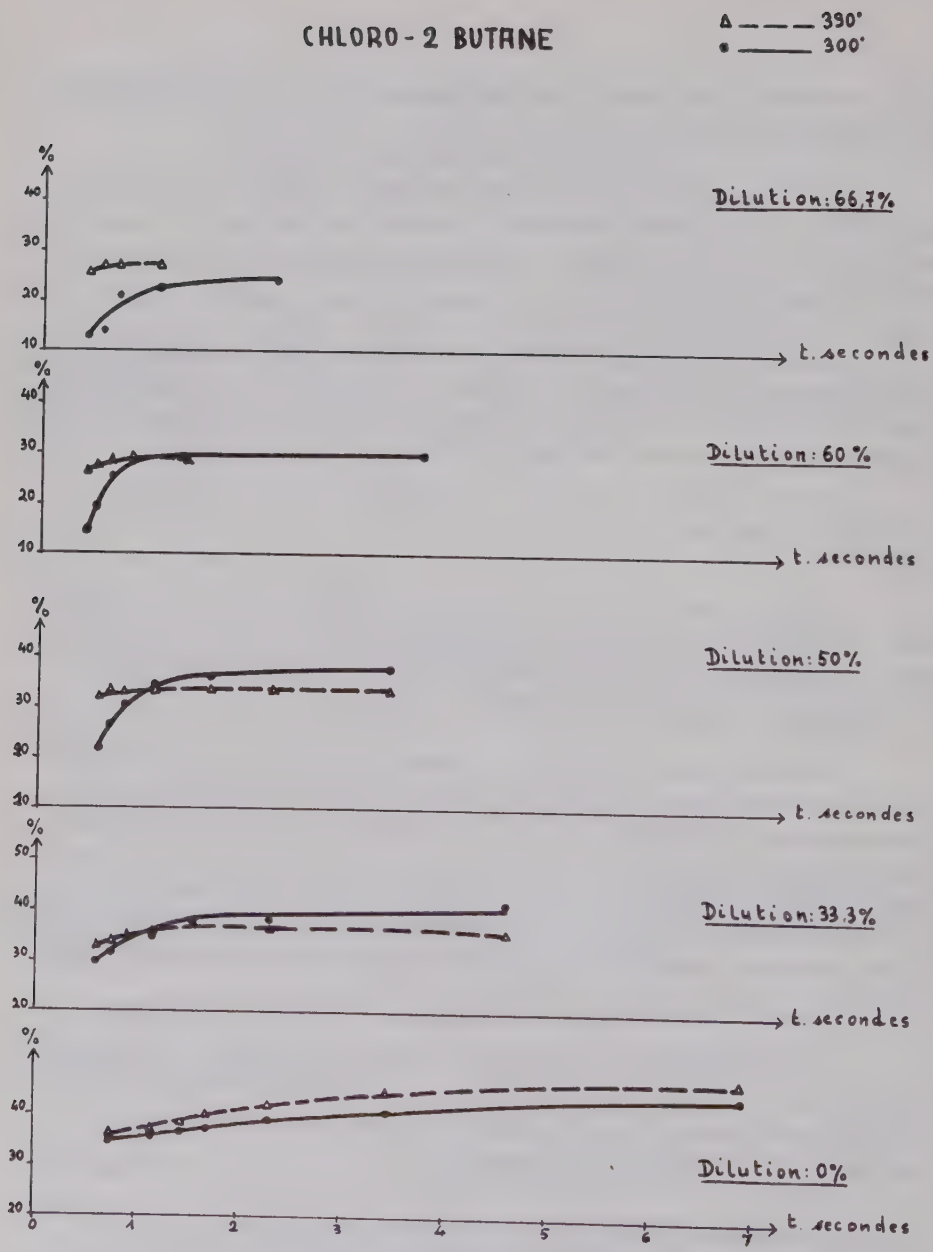
Discussion

Nous donnons, à titre d'exemple, quelques courbes de température (graphique 42, fig. A) qui nous permettent de constater que la zone de réaction est d'autant plus étalée et déplacée vers la sortie du réacteur que la durée de contact est faible.

A 300°C, pour des durées de contact de 0,45s et 0,5s et des dilutions supérieures ou égales à 50 %, le "pic de température" n'est pas entièrement situé dans le tube réactionnel. Une partie se situerait en effet virtuellement au-delà de la sortie du réacteur. Pour ces conditions, on obtient les proportions les plus élevées en dichlorés (de l'ordre de 60 %). Il se forme même, pour la dilution de 66,7 % et des durées de contact très petites, une proportion non négligeable de dérivés essentiellement trichlorés (10 % environ).

La formation de ces composés se fait au détriment des dichlorés, ce qui explique le maximum présenté par la plupart des courbes de dichlorés obtenues dans ces conditions, en particulier celles représentatives des dichlorés vicinaux.

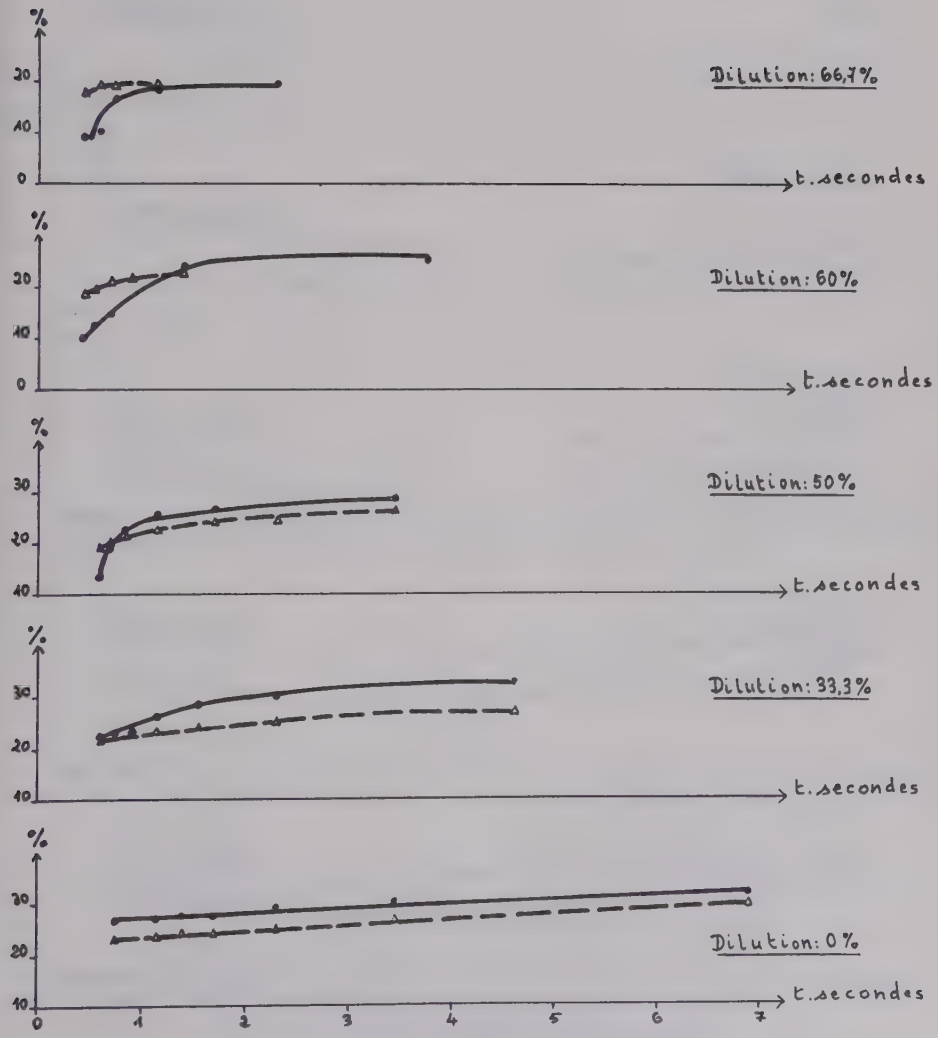
Le fait important à noter est cependant le suivant : nous avons pu observer à nouveau, à l'aide des courbes de température, que l'augmentation de la durée de contact correspond à une diminution de la longueur de la zone réactionnelle. Il semble donc bien que le sens



GRAPHIQUE 34

CHLORO-1 BUTANE

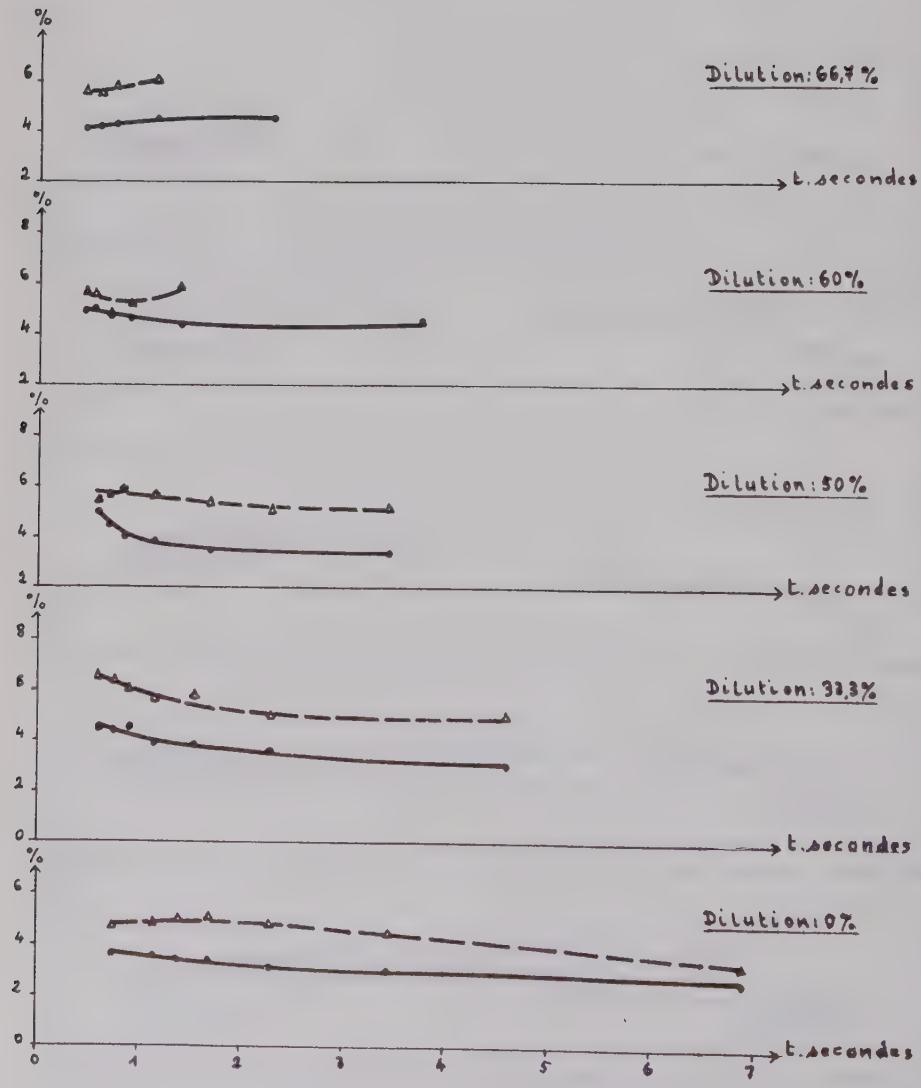
Δ ——— 390°
• ——— 300°



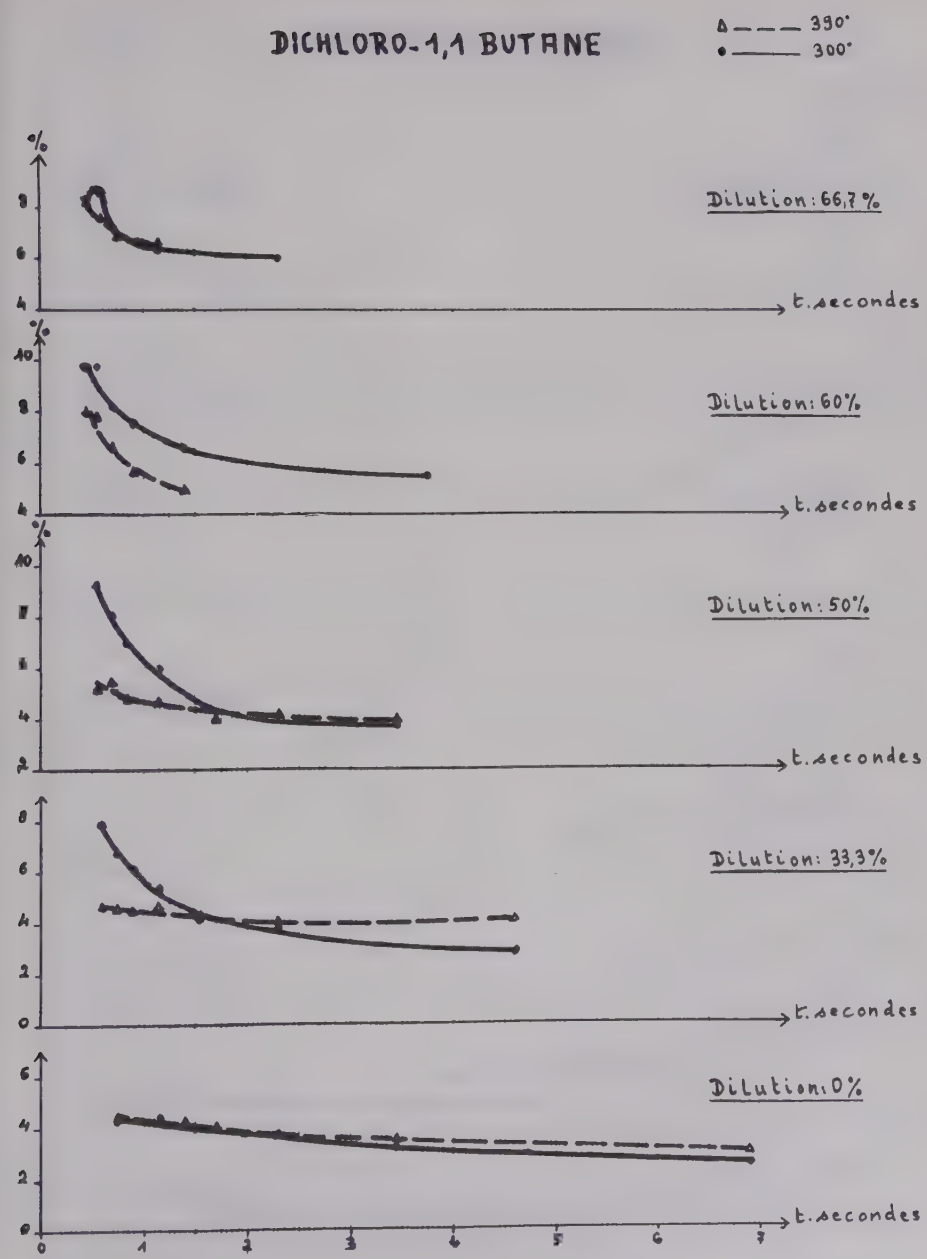
GRAPHIQUE 35

DICHLORO-2,2 BUTANE

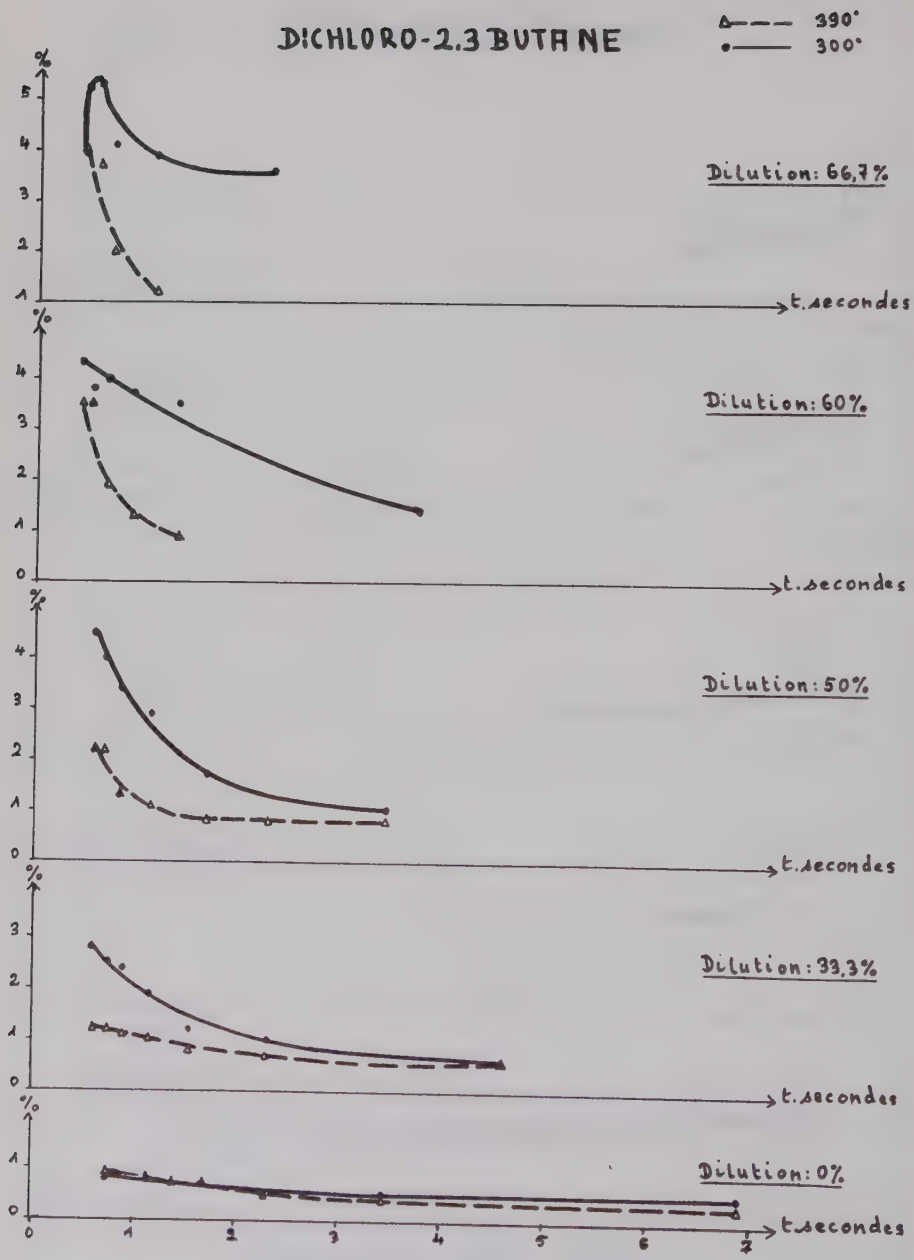
△ – – – 380°
● ——— 300°



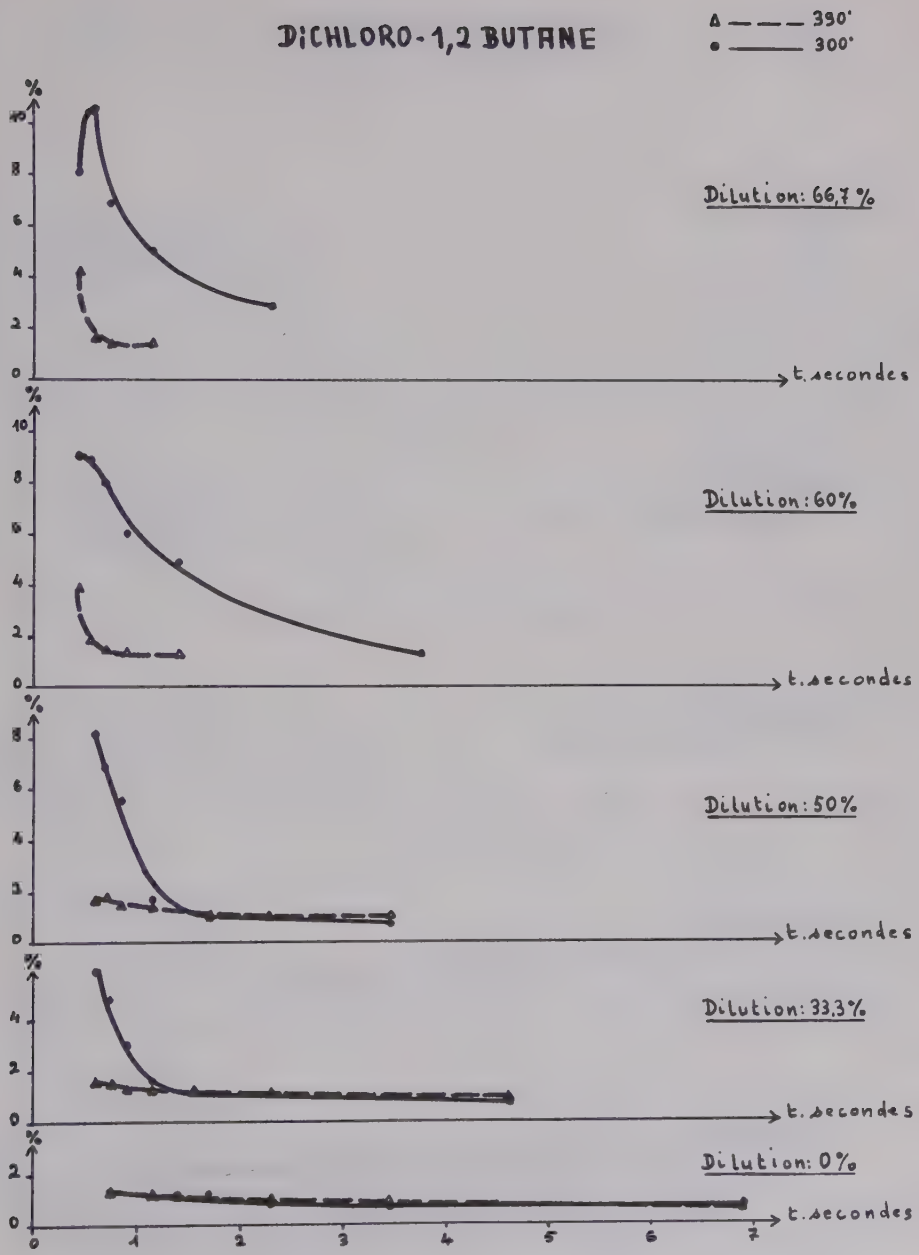
GRAPHIQUE 36



GRAPHIQUE 37



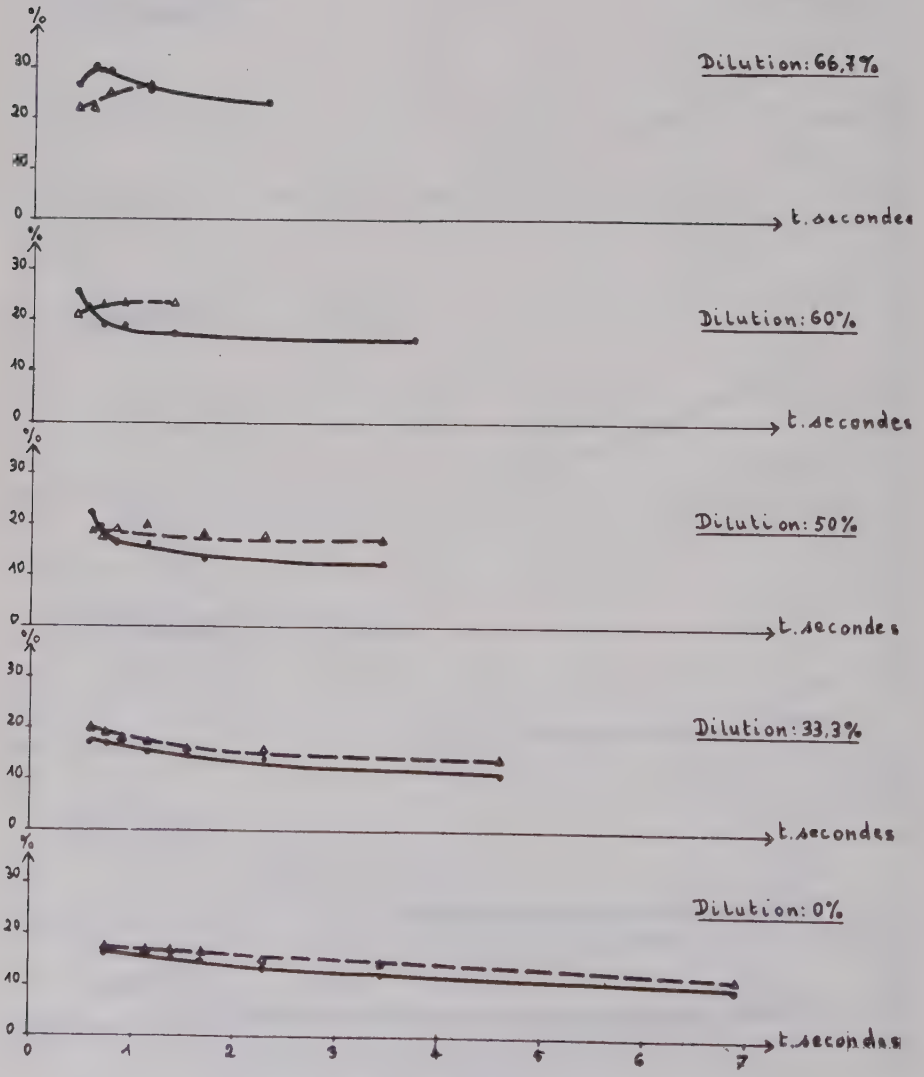
GRAPHIQUE 38



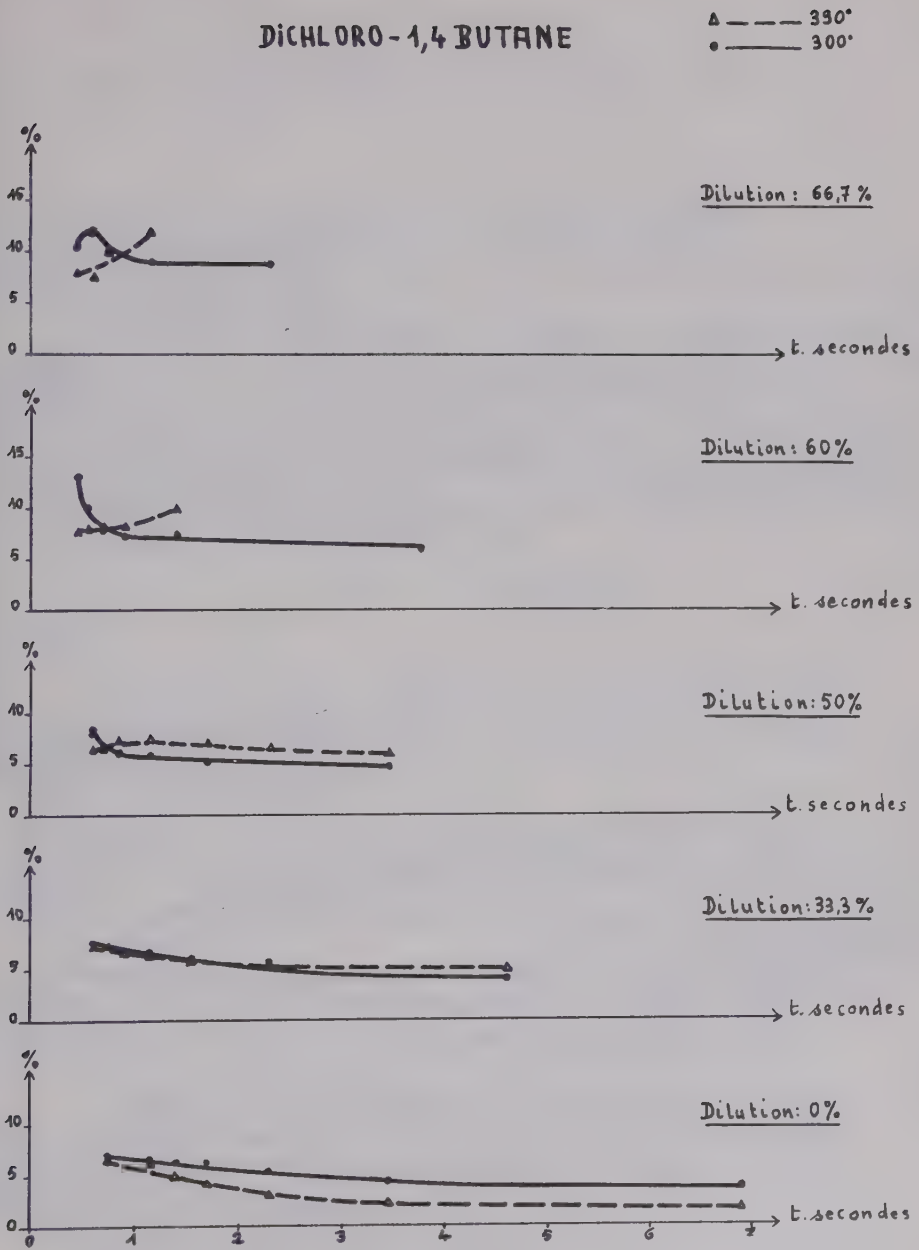
GRAPHIQUE 39

DICHLORO-1,3 BUTANE

△ – – – 390°
• ——— 300°



GRAPHIQUE 40



GRAPHIQUE 41

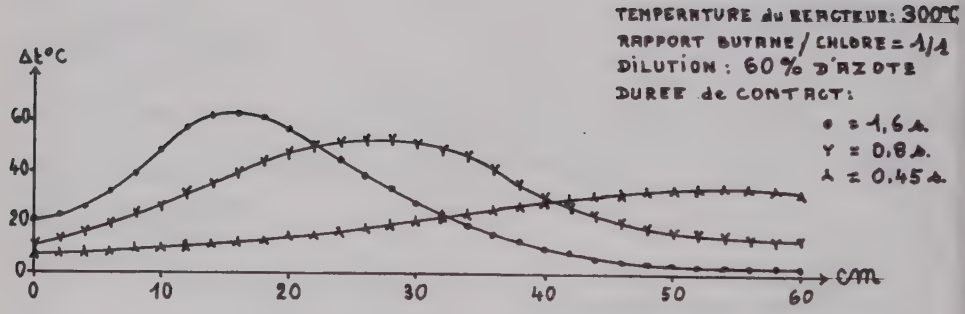


FIGURE A

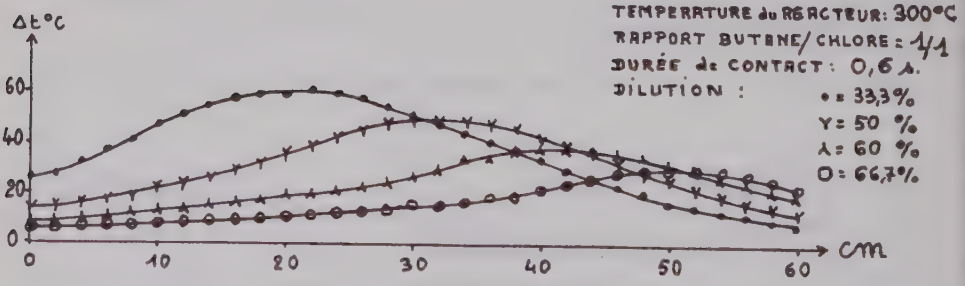


FIGURE B

GRAPHIQUE 42

de variation de cette dernière détermine celui de la proportion des produits réactionnels.

B - Influence de la dilution à durée de contact constante

Les résultats obtenus sont donnés par les graphiques 43 à 50.

Nous pouvons constater que, pour toutes les conditions étudiées, l'augmentation de la dilution entraîne une diminution de la proportion des monochlorés et une augmentation de celle des dichlorés. Aux plus fortes dilutions (supérieures à 60 %) et des durées de contact petites, il se forme même une proportion assez importante (environ 20 %) de produits essentiellement trichlorés, ce qui entraîne une diminution apparente du taux de certains dichlorés.

Discussion

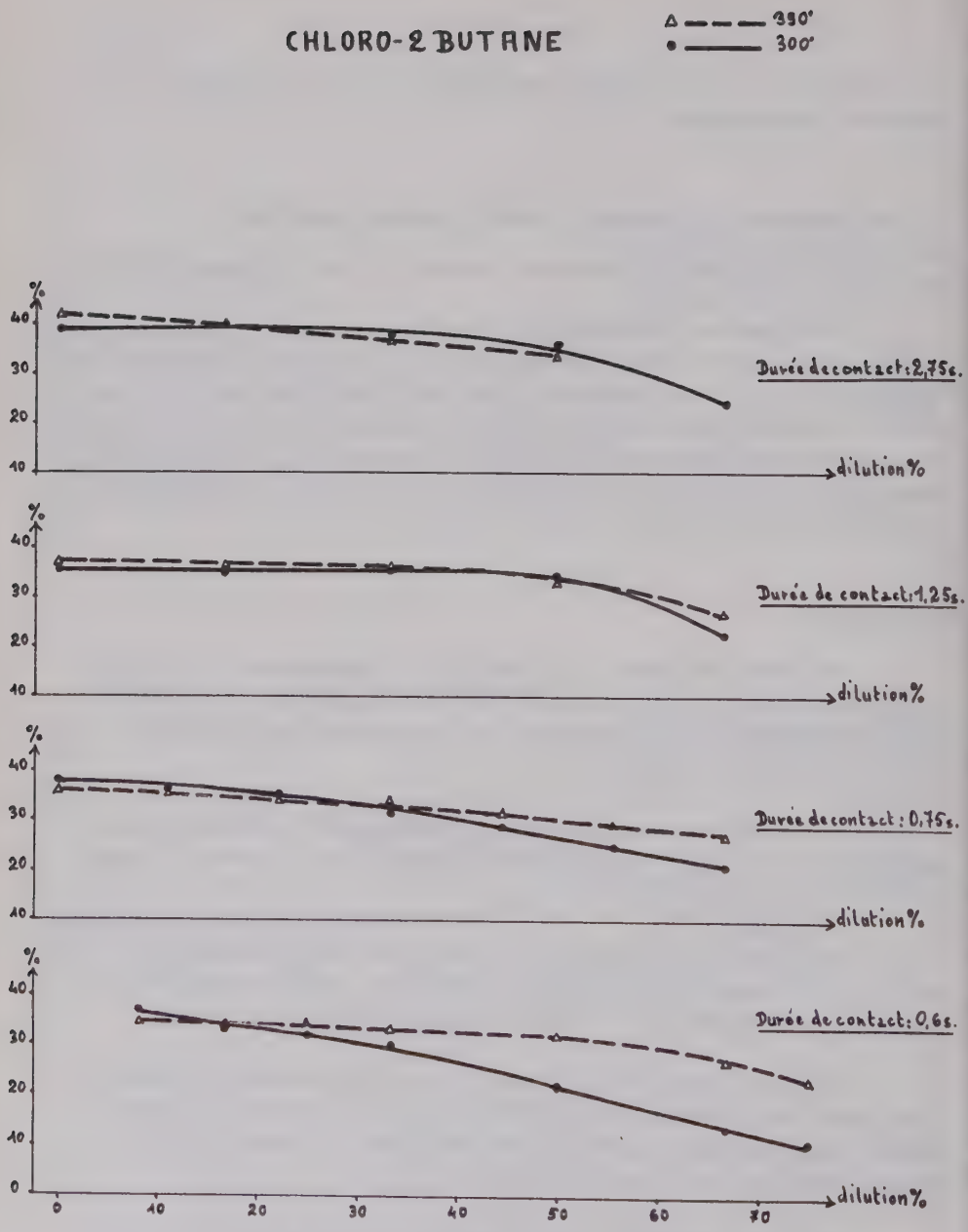
On pourrait penser, a priori, que l'augmentation de la dilution retarde la propagation des chaînes car la présence de diluant diminue le nombre de chocs actifs. Une conséquence de cela devrait être de défavoriser la dichloration.

En fait, nous observons des variations contraires et nous pensons pouvoir en donner une interprétation grâce aux courbes de température.

Ces dernières (graphique 42, figure B) nous permettent en effet de constater que la zone de réaction est d'autant plus étalée et déplacée vers la sortie du réacteur, que la dilution est grande.

L'augmentation de la dilution doit donc entraîner un effet analogue à celui résultant de la diminution de la durée de contact, étudié précédemment et dans la première partie (comparer p.ex. sur le graphique 42, les figures A et B).

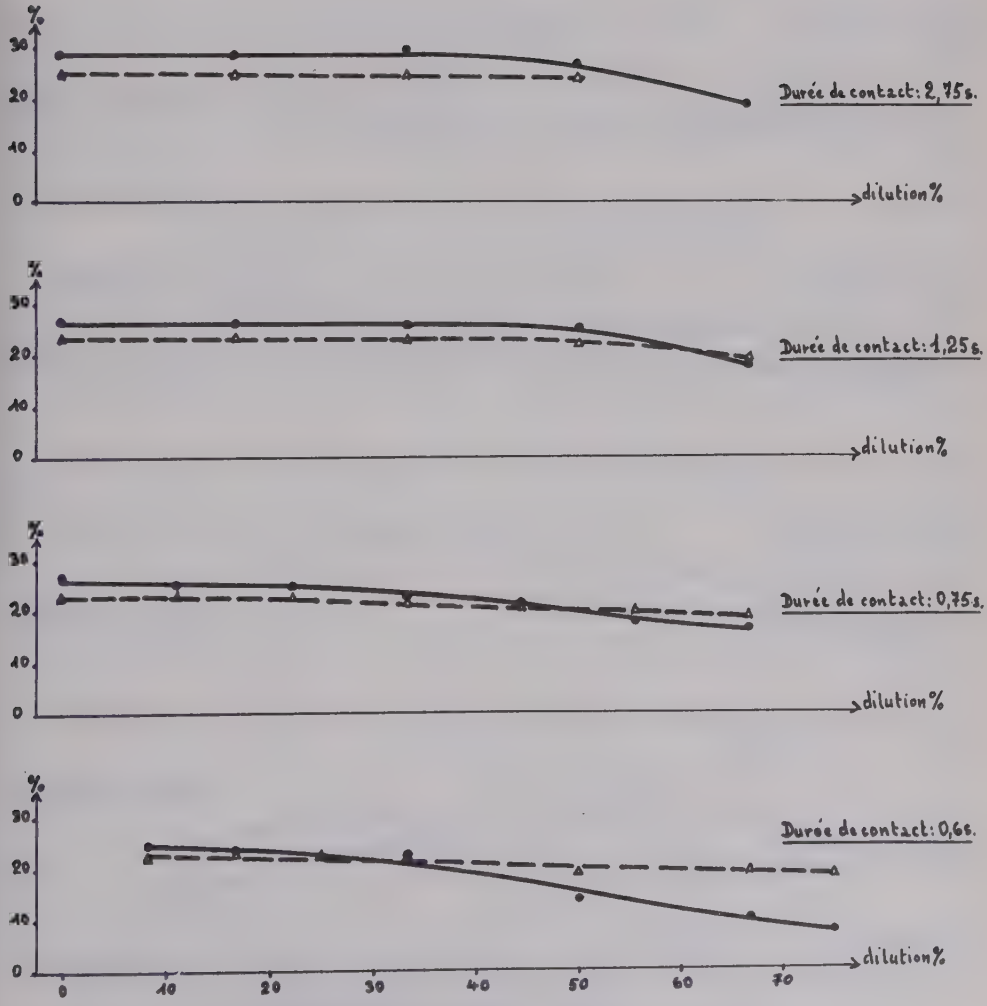
Ceci est confirmé par nos résultats et il est, en outre, intéressant de noter que les effets résultant de l'augmentation de la dilution d'une part, et de la diminution de la durée de contact d'autre



GRAPHIQUE 43

CHLORO-1 BUTANE

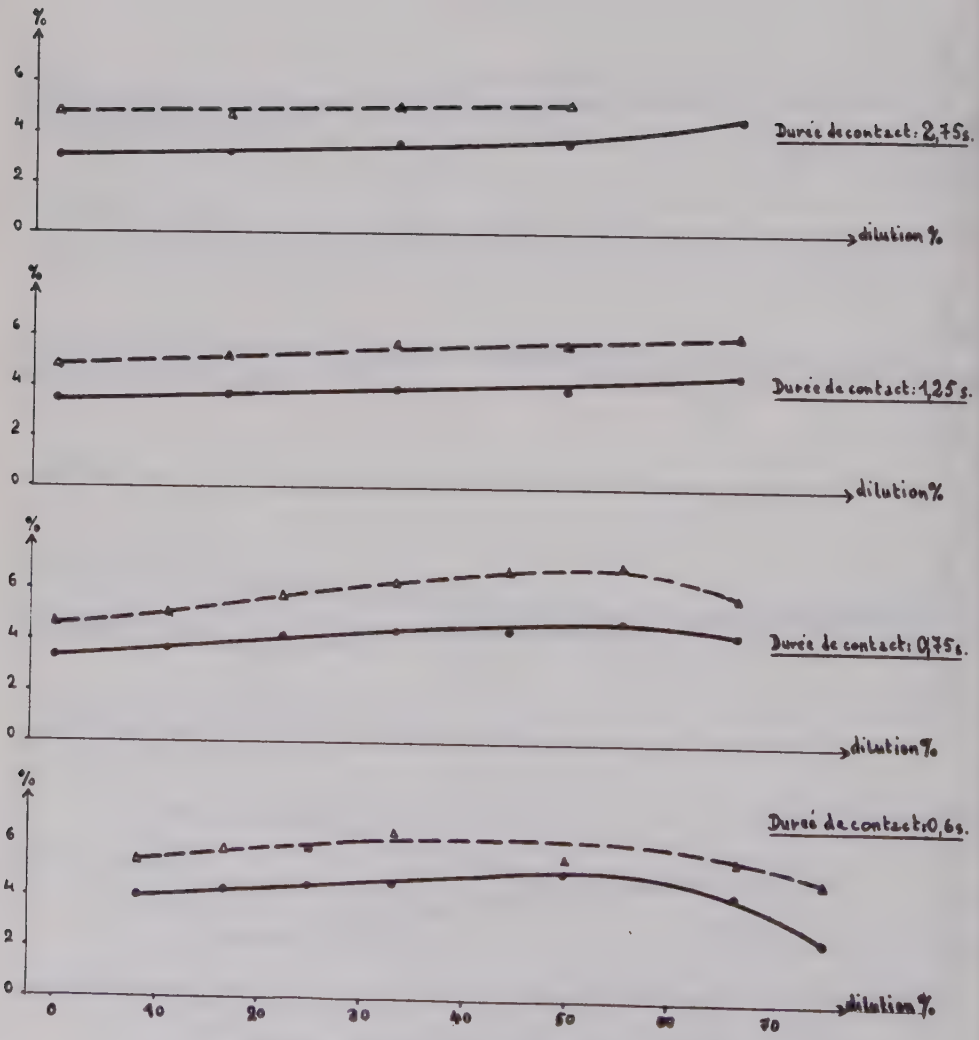
△ — — — 390°
● ——— 300°



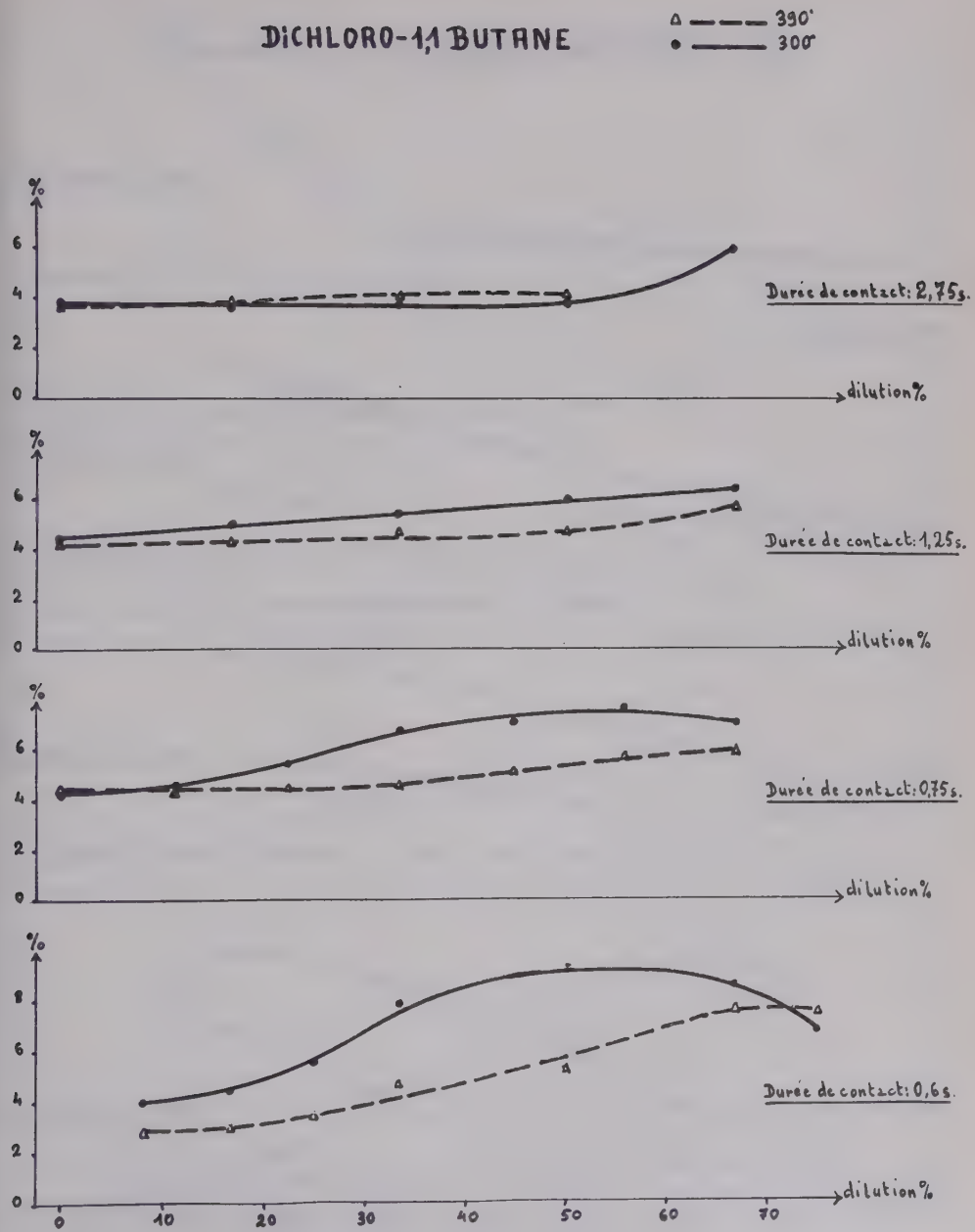
GRAPHIQUE 44

DICHLORO-2,2 BUTANE

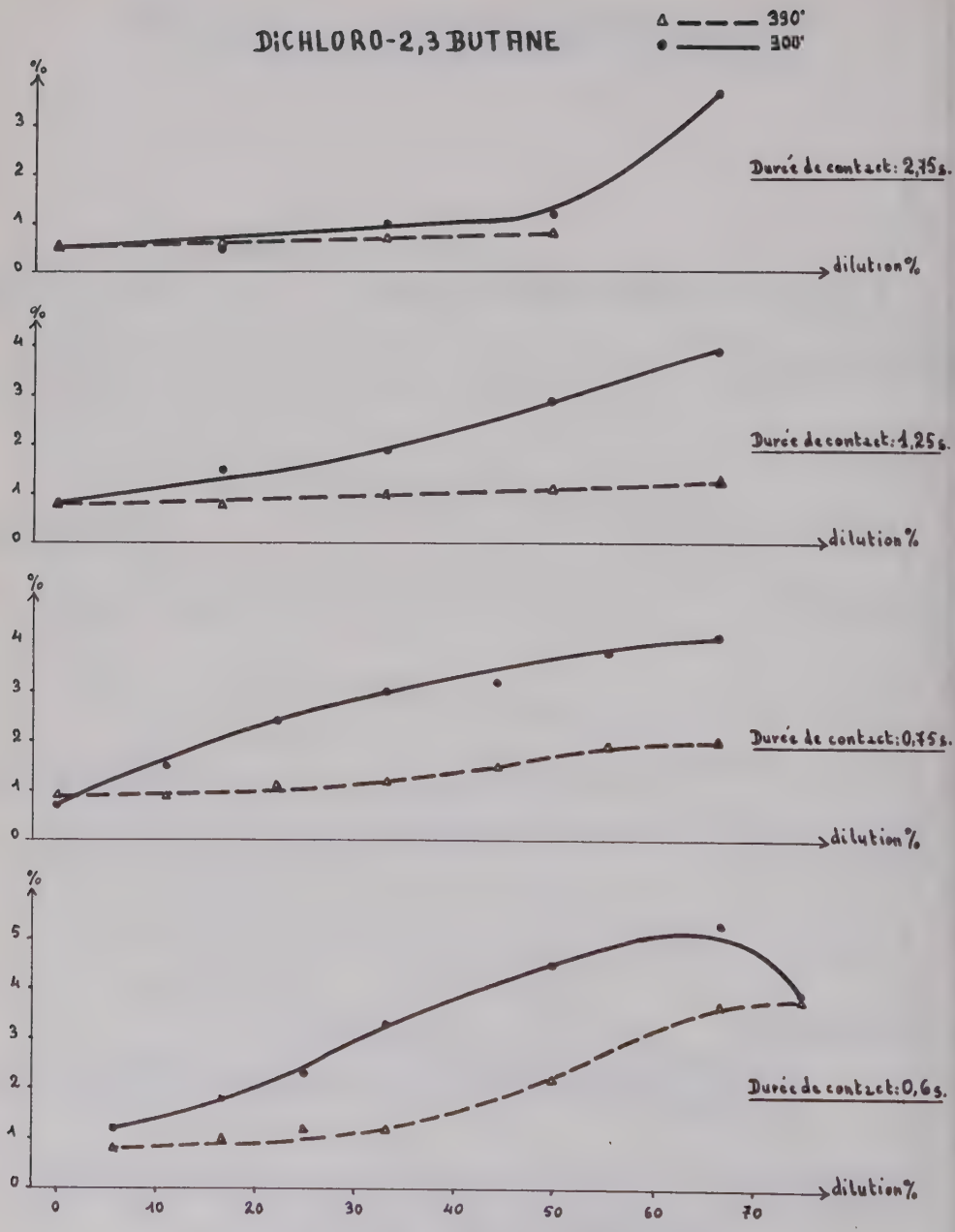
△ — — — 390°
• ——— 300°



GRAPHIQUE 45



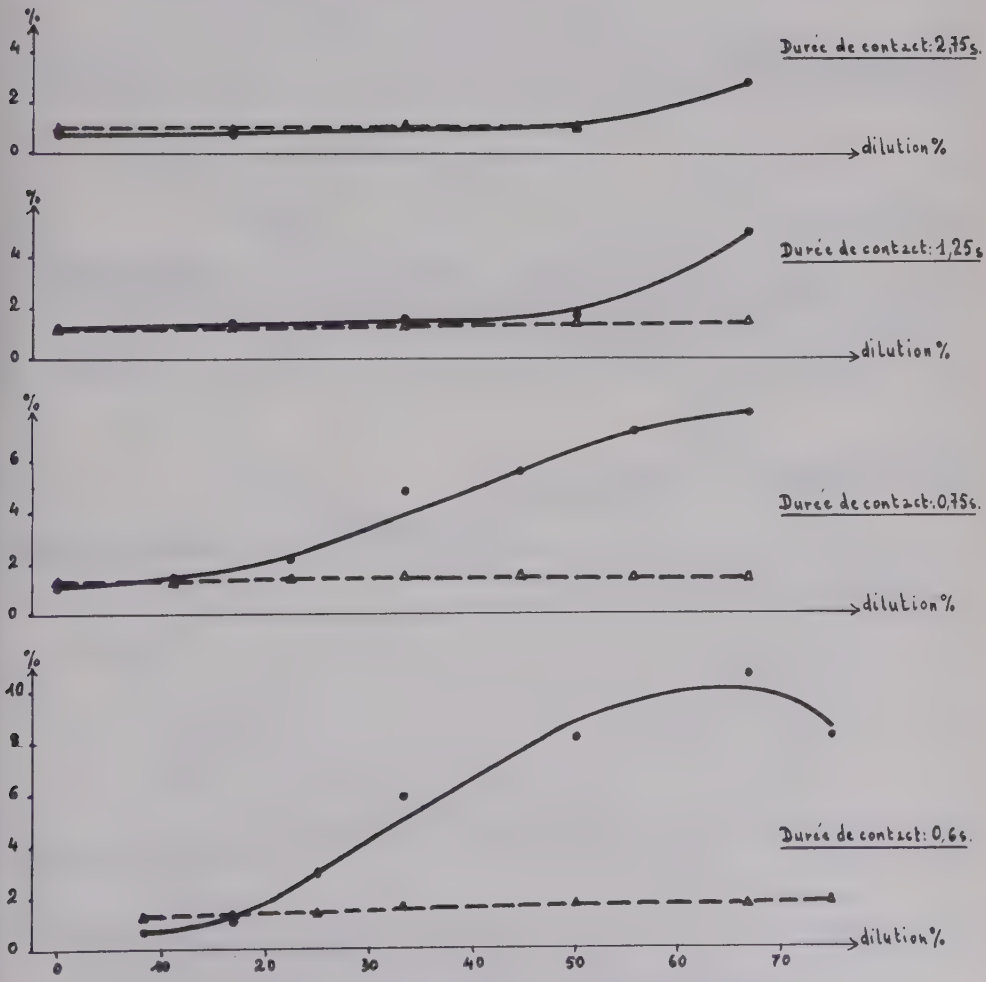
GRAPHIQUE 46



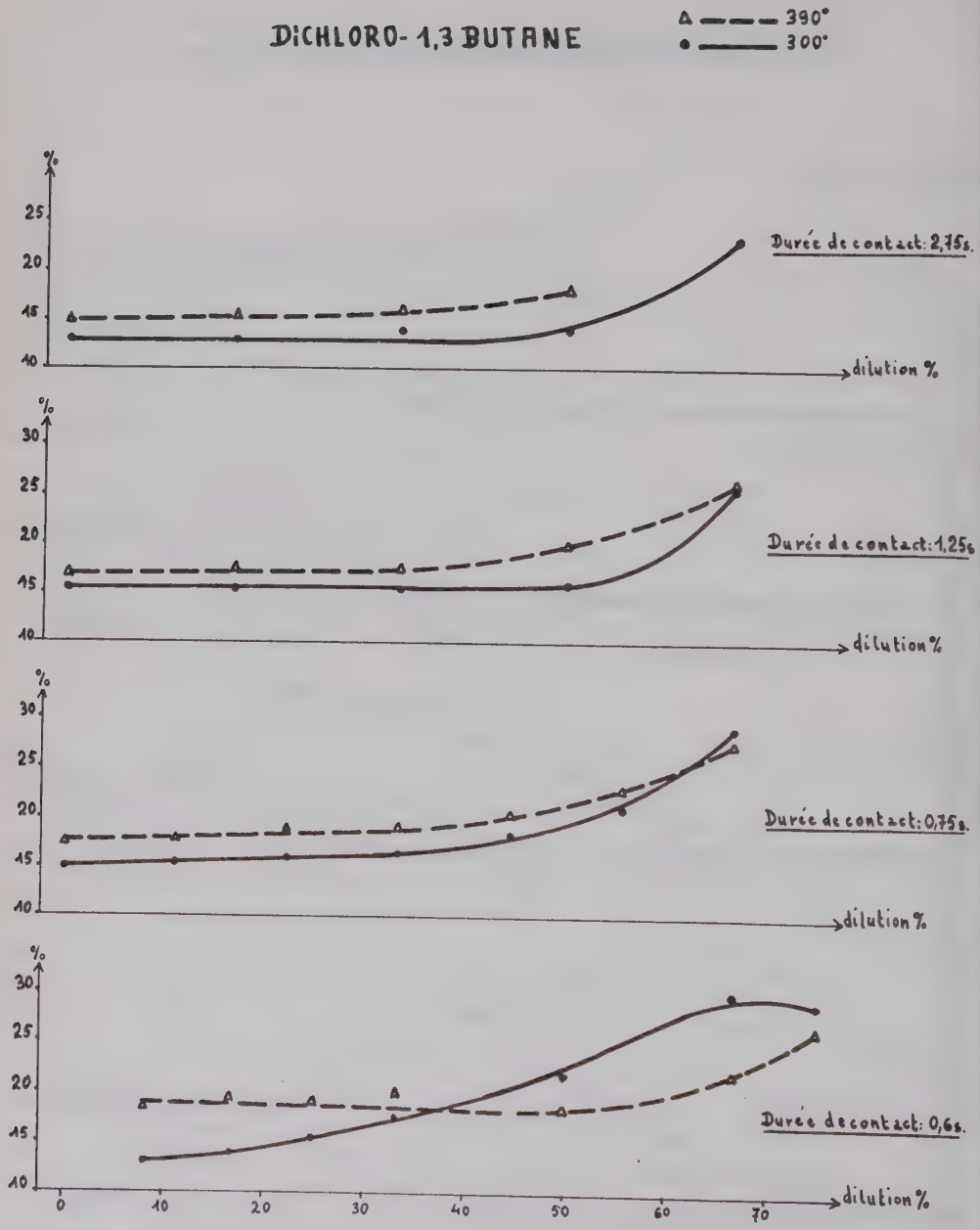
GRAPHIQUE 47

DICHLORO-1,2 BUTANE

△ – – – 390°
● ——— 900°



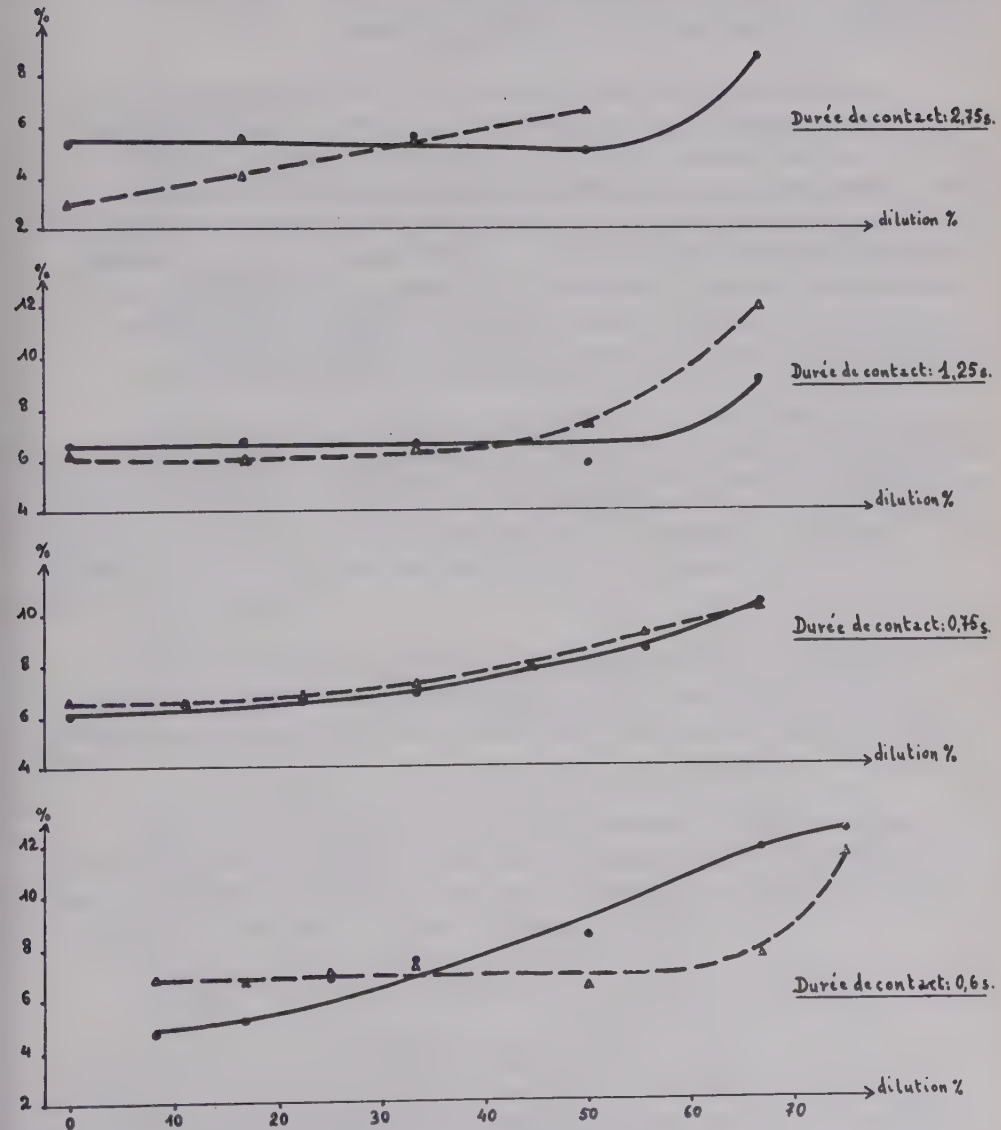
GRAPHIQUE 48



GRAPHIQUE 49

DICHLORO-1,4 BUTANE

△ ---- 390°
● ——— 300°



GRAPHIQUE 50

part, sont additifs. Nous avons ainsi obtenu à 300°C, pour une durée de contact de 0,6s et une dilution par 75 % d'azote, plus de 80 % de dérivés polychlorés, dont 60 % sont des dichlorés.

L'augmentation de proportion des dichlorés est particulièrement marquée pour les deux dérivés vicinaux à 300°C, (mais bien moins à 390°C) surtout pour le dichloro-1,2 butane. Ceci suggère, ainsi que nous l'avons déjà signalé (p. 75), que le mécanisme de dichloration par passage intermédiaire par un éthylénique se manifeste bien dans certaines conditions expérimentales, en particulier pour des températures pas trop élevées, des grandes dilutions par le butane ou l'azote et des petites durées de contact. Ces deux dernières conditions correspondent en réalité à une durée réactionnelle plus grande.

Les conclusions formulées dans la première partie (p. 76), relatives à la dilution du mélange réactionnel par le butane en excès, sont donc confirmées ici pour la dilution du mélange réactionnel par l'azote.

CHAPITRE IV

CHLORATION PHOTOCHIMIQUE

I. Généralités

La chloration photochimique dépend surtout des variables expérimentales suivantes :

- température
- durée d'illumination
- rapport molaire butane/chlore
- longueur d'onde et intensité lumineuse (loi de Bunsen-Roscoe).

Nous n'avons pas étudié systématiquement l'influence de chacune de ces variables et, afin de limiter notre travail, la réaction a été étudiée pour la seule température de réacteur de 25°C. Compte-tenu du faible volume de la chambre de réaction (16 cm^3 environ), nous ne pensons pas que des élévations importantes de la température des gaz aient pu se produire.

D'autre part, les conditions d'illumination ont été maintenues constantes. Ce sont celles des radiations d'une lampe à vapeur de mercure, émettant surtout vers 2530 Å, pour une seule intensité lumineuse.

Le domaine de longueur d'onde, généralement utilisé pour les réactions photochimiques, se situe en effet entre 2400 Å et le visible. Pour les longueurs d'onde plus courtes, l'énergie fournie serait trop forte et l'on risquerait de rompre les molécules.

La loi d'équivalence d'Einstein

$$E = h\nu = 2{,}86 \cdot \frac{10^5}{\lambda} \text{ cal/mole}$$

nous permet de calculer l'énergie fournie par une radiation de longueur d'onde connue: pour une longueur d'onde de 2530 Å, elle est de

113 kcal/mole, énergie largement suffisante pour initier les chaînes de réactions (énergie de dissociation de la molécule de chlore = 57,1 kcal/mole).

Dans cette étude, nous avons fait varier la durée d'illumination et le rapport molaire butane/chlore.

II. Influence de la durée d'illumination

La variation de la durée d'illumination a été réalisée en agissant sur le débit global des gaz. La chambre réactionnelle ayant un volume constant, c'est la durée moyenne de séjour d'un volume donné de gaz dans cette zone irradiée qui détermine la durée d'illumination (voir partie expérimentale).

Les résultats obtenus sont représentés par les graphiques 51 à 54 et groupés, sous forme condensée, dans les tableaux IL à LI.

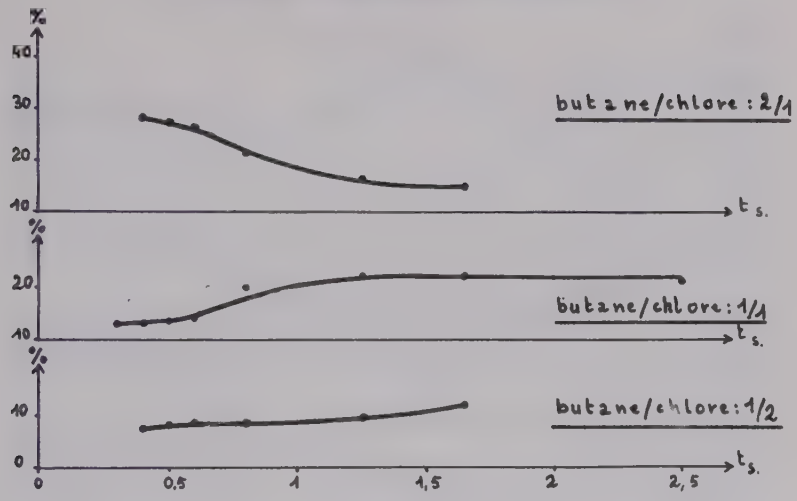
a) rapport butane/chlore = 2/1

Lorsqu'on opère avec un excès de butane par rapport au chlore, la proportion des monochlorés décroît et celle des dichlorés croît lorsque la durée d'illumination augmente. Les variations sont généralement assez importantes dans le domaine des durées étudiées (0,4 à 1,65 s.). Le tableau IL (colonne Divers) nous indique en outre la formation de proportions croissantes de trichlorobutanes, mais ces proportions restent assez faibles (7 % pour une durée de 1,65 s.) pour ne pas perturber appréciablement les sens de variation des dérivés monochlorés et dichlorés.

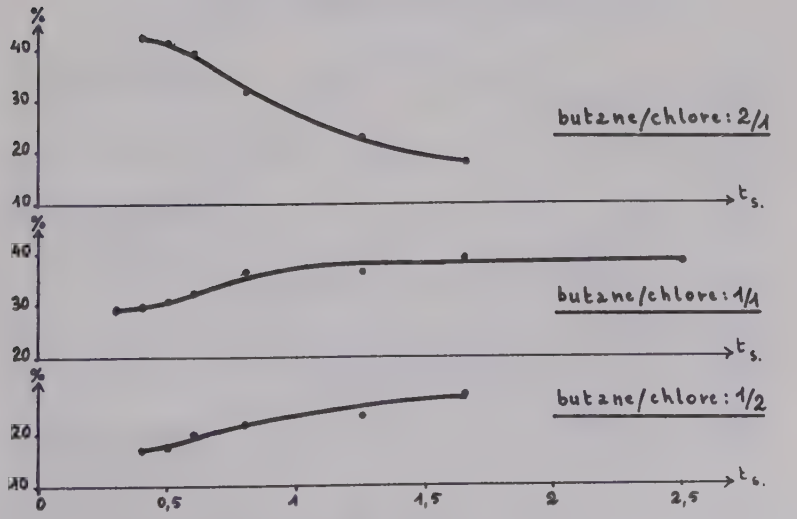
b) rapport butane/chlore = 1/2

En présence d'un excès de chlore, les variations que l'on observe sont un peu plus complexe car il se forme une proportion non négligeable de dérivés plus fortement chlorés que les dichlorobutanes (tableau LI, colonne Divers).

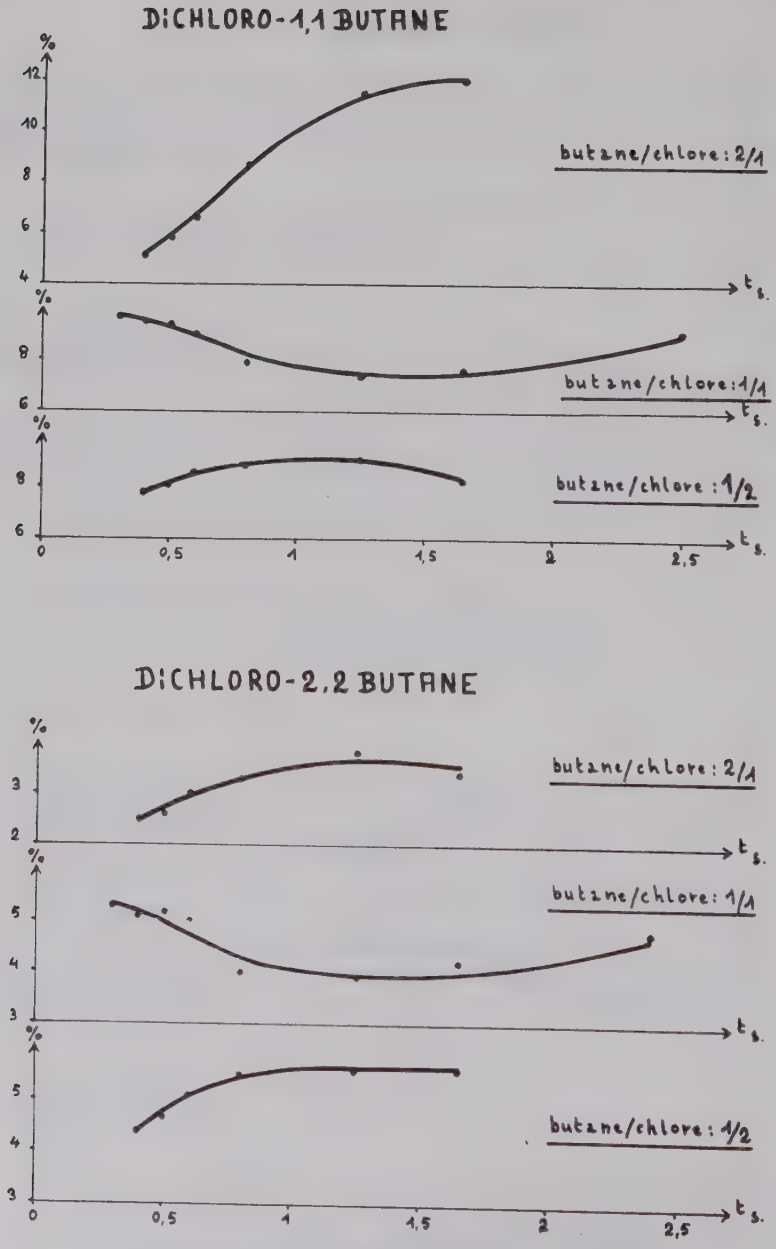
CHLORO-1 BUTANE



CHLORO-2 BUTANE

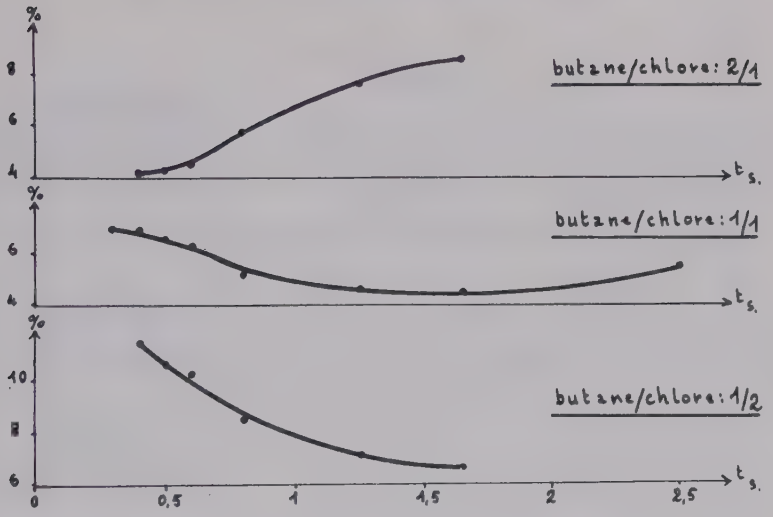


GRAPHIQUE 51

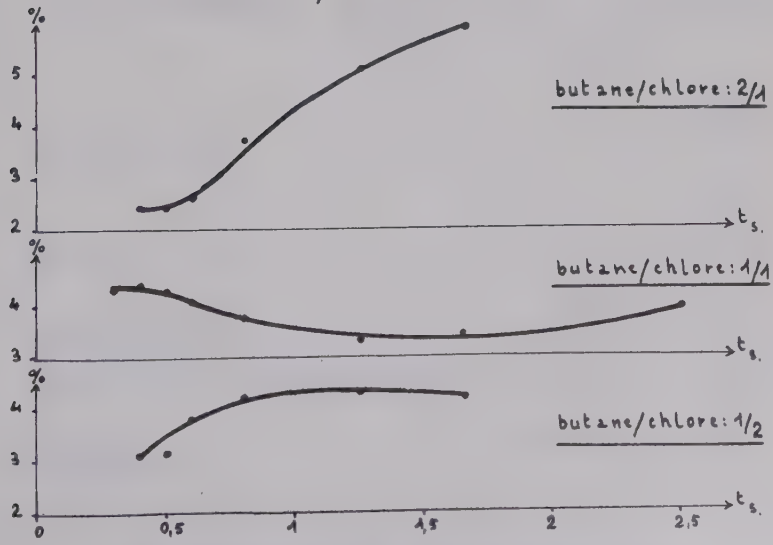


GRAPHIQUE 52

DICHLORO-1,2 BUTANE

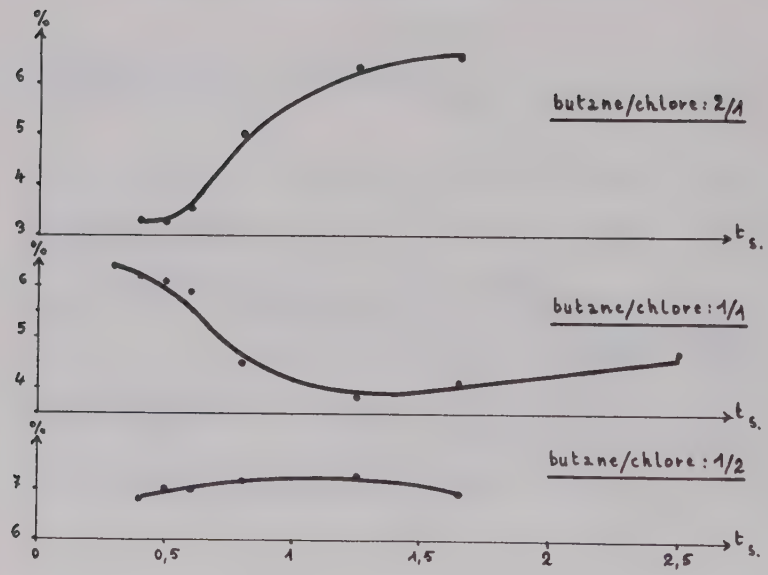


DICHLORO- 2,3BUTANE

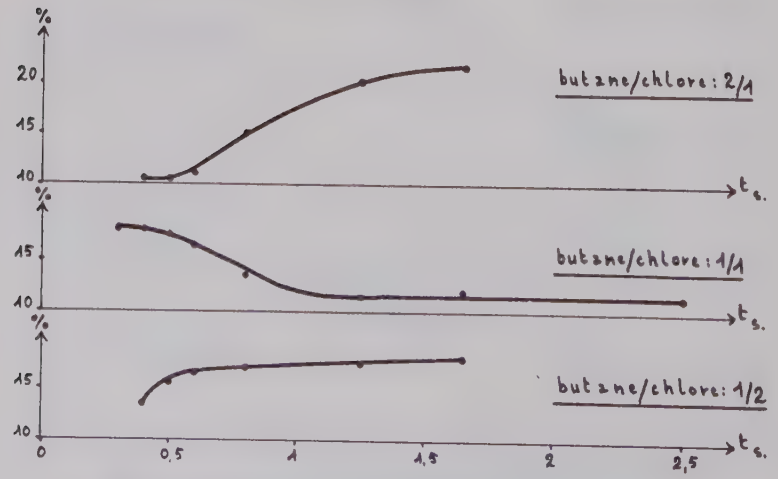


GRAPHIQUE 53

DICHLORO-1,4 BUTANE



DICHLORO-1,3 BUTANE



GRAPHIQUE 54

Durée d'illumination en s.	Total monochlorés	Total dichlorés	Divers	Total monochlorés	Total dichlorés	Divers	Total monochlorés	Total dichlorés	Divers
0,3	-	-	-	42,5	50,5	7,0	-	-	-
0,4	71,0	28,0	1,0	43,0	50,0	7,0	24,5	47,0	28,5
0,5	69,0	29,0	2,0	44,5	49,0	6,5	25,5	49,5	25,0
0,6	66,0	31,0	3,0	46,5	47,0	6,5	28,5	51,5	20,0
0,8	53,5	41,5	5,0	56,5	38,5	5,0	30,5	51,5	18,0
1,25	39,5	54,5	6,0	59,0	34,5	6,5	33,5	51,0	15,5
1,65	33,0	60,0	7,0	61,5	36,0	2,5	39,5	49,5	11,0
2,5	-	-	-	60,0	39,5	0,5	-	-	-

Tableau IL — Butane/chlore:2/1

Tableau L — Butane/chlore:1/1

Tableau LI — Butane/chlore:1/2

1) Dérivés monochlorés

La proportion des deux dérivés monochlorés augmente avec la durée d'illumination, contrairement à ce que nous avons observé en présence d'excès de butane.

2) Dichlorobutanes et polychlorobutanes

Bien que la proportion des dichlorobutanes considérés globalement ne semble pas varier beaucoup lorsque la durée d'illumination augmente (tableau LI), on peut dire que la polychloration regresse (colonne Divers). Cependant, en considérant les variations individuelles des dichlorobutanes, on observe généralement une augmentation de la proportion de chacun d'eux, surtout entre 0,4 et 0,8 s. (le dichloro-1,2 butane seul fait exception). Nous pensons que cette augmentation n'est qu'apparente puisqu'en réalité les polychlorés diminuent.

c) rapport butane/chlore = 1/1

Pour des taux équimoléculaires en butane et chlore, les variations de proportion sont encore plus complexes surtout lorsqu'on considère individuellement chaque dérivé chloré.

La proportion des monochlorés augmente avec la durée d'illumination entre 0,4 et 1 s. Au-delà de 1 s. elle reste sensiblement constante. Celle des dichlorés diminue nettement dans le même intervalle (0,4 à 1 s.) passe par un minimum, puis augmente au-delà d'une durée de 1,5 s. La polychloration reste relativement peu importante (7 % maximum) dans ces conditions (voir tableau L, colonne Divers).

Nous nous trouvons donc dans des conditions intermédiaires à celles décrites précédemment (excès de butane ou excès de chlore) mais les sens de variations sont plus proches de ceux obtenues en présence d'excès de chlore. La polychloration étant bien moins importante, on peut réellement observer une diminution des dichlorés lorsque la durée d'illumination augmente.

Discussion

En chloration photochimique, il ne nous a pas été possible d'établir des courbes analogues aux courbes de température obtenues pour la chloration thermique, ce qui rend l'interprétation des résultats plus délicate.

En présence d'excès de butane, les sens de variation correspondent à ceux auxquels on peut s'attendre: plus la durée d'illumination est grande, plus la dichloration est importante. L'augmentation de la durée d'illumination doit donc bien, dans ce cas, correspondre à une augmentation de la durée réactionnelle.

Il n'en est plus de même lorsqu'on opère en présence d'excès de chlore, car les sens de variation sont contraires. Dans ce cas, le phénomène paraît analogue à celui observé en chloration thermique (influence de la durée de contact), mais une explication semblable à celle proposée alors, en considérant les durées de réaction au lieu des durées de contact, ne peut être donnée ici. Nous n'avons pas pu donner d'explication satisfaisante aux sens de variation obtenus dans ces conditions, de même que pour ceux que l'on observe lorsqu'on opère avec des quantités équimoléculaires des deux réactifs, et qui sont analogues. D'autres mécanismes permettant de réaliser une dichloration directe à partir du butane, pourraient intervenir lorsque la concentration en chlore est plus grande. Tel pourrait être le cas, par exemple, pour un mécanisme bimoléculaire activé photochimiquement :

$$C_nH_{2n+2} + Cl_2^* \longrightarrow C_nH_{2n}Cl_2 + (2H) \downarrow 2\,HCl$$

Mais on voit mal l'influence de la durée d'illumination sur l'importance relative de ce mécanisme, car les vitesses de réaction sont très grandes.

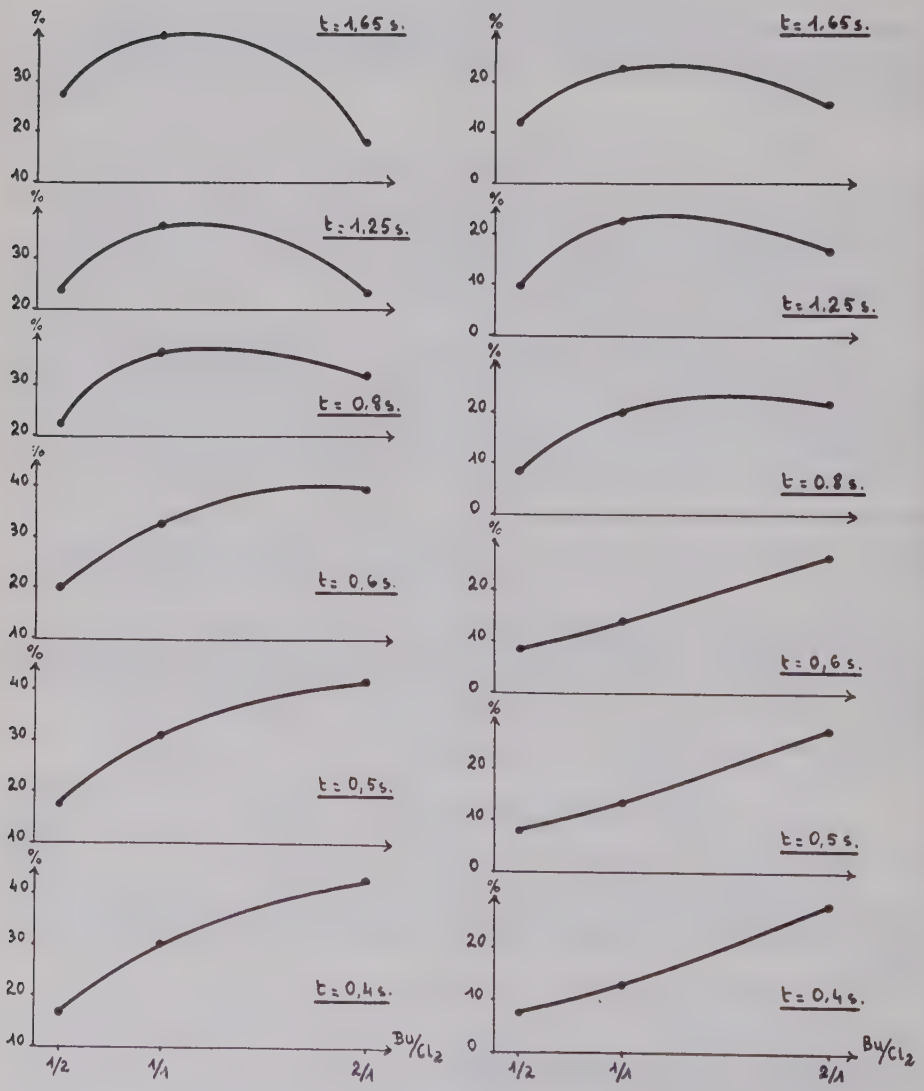
III. Influence du rapport butane/chlore

Les résultats obtenus sont représentés par les graphiques 55 à 58 et groupés sous forme condensée dans les tableaux LII à LVII.

t = durée de contact

CHLORO-2BUTANE

CHLORO-1BUTANE

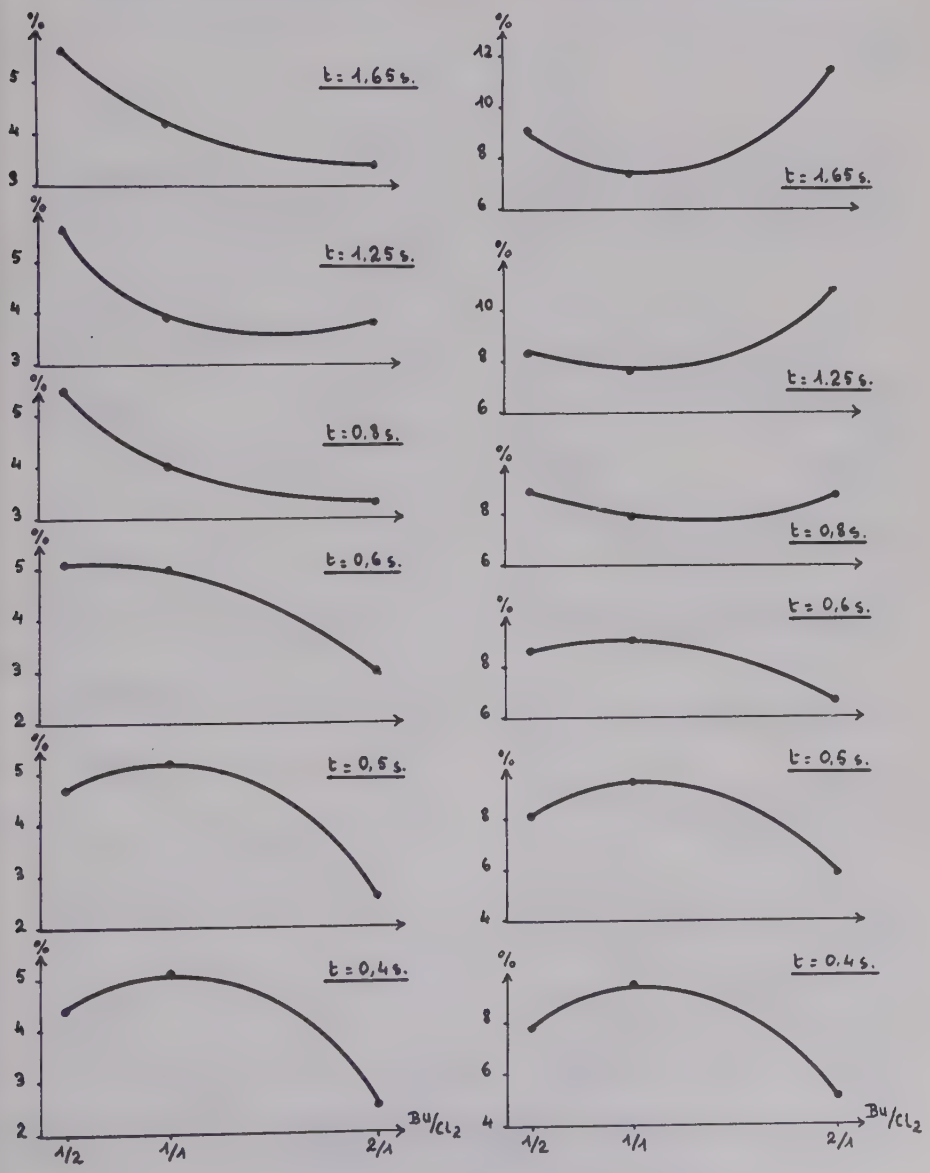


GRAPHIQUE 55

t : durée de contact

DICHLORO-2,2 BUTANE

DICHLORO-1,1 BUTANE

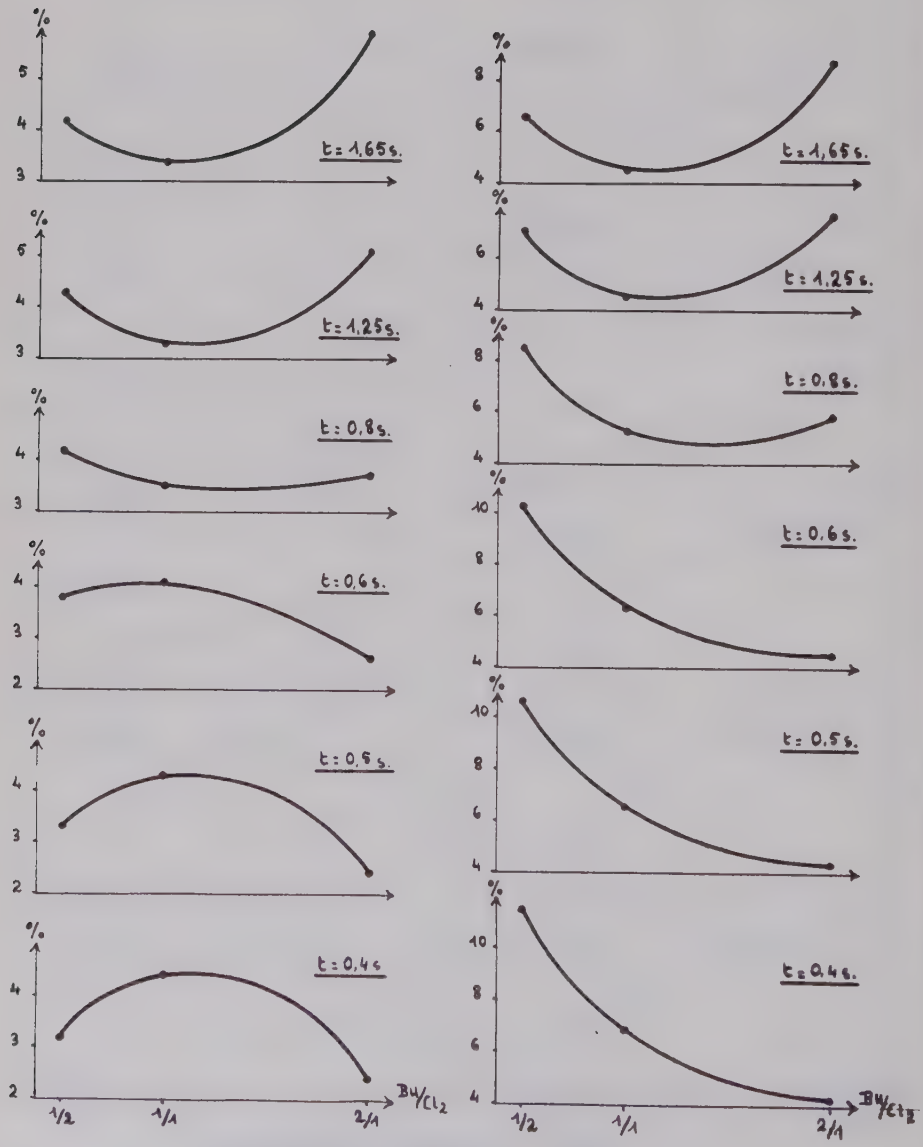


GRAPHIQUE 56

t = durée de contact

DICHLORO-2,3BUTANE

DICHLORO-1,2BUTANE

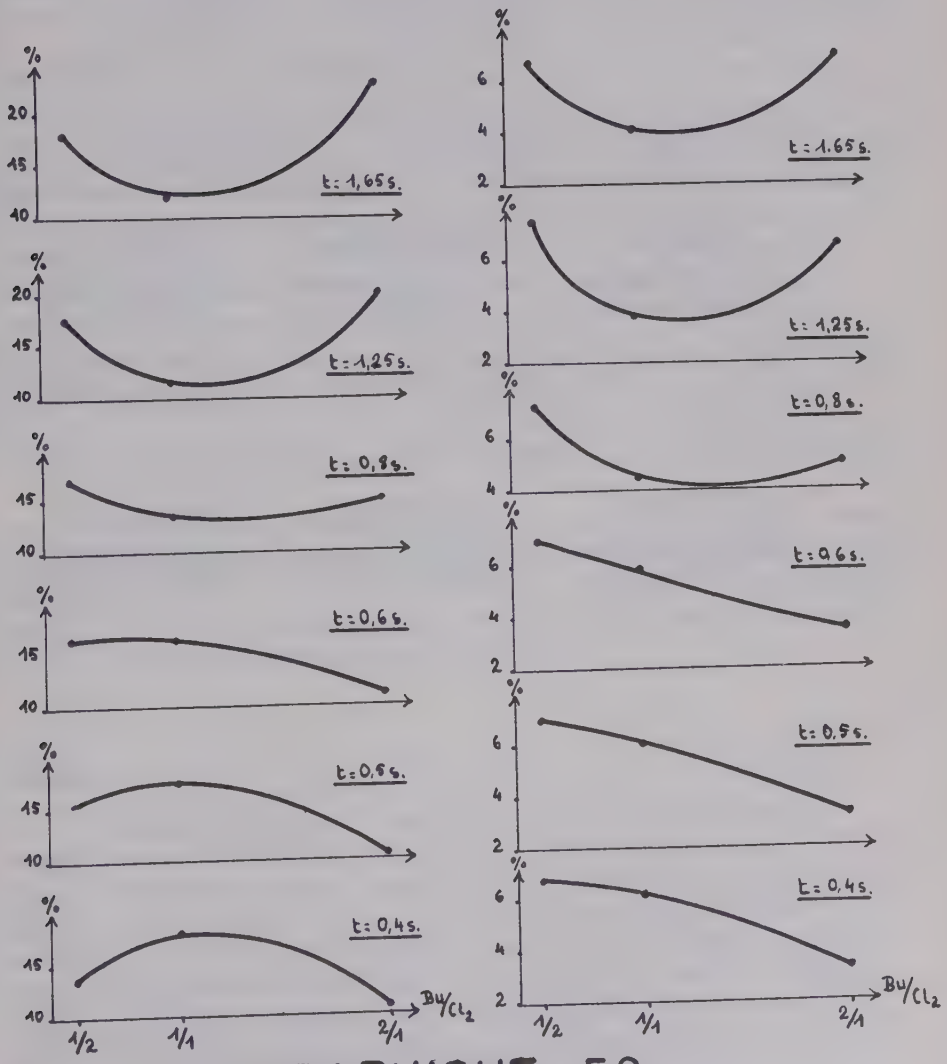


GRAPHIQUE 57

t: durée de contact.

DICHLORO-1,3 BUTANE

DICHLORO-1,4 BUTANE



GRAPHIQUE 58

Butane / Chlore	Total mono-chlorés	Total di-chlorés	Divers
1/2	24,5	47,5	28,0
1/1	43,0	50,0	7,0
2/1	71,0	28,0	1,0

Tableau LII

Durée d'illumination: 0,4 s.

1/2	25,5	49,5	25,0
1/1	44,5	49,0	6,5
2/1	69,0	29,0	2,0

Tableau LIII

Durée d'illumination: 0,5 s.

1/2	28,5	51,5	20,0
1/1	46,5	47,0	6,5
2/1	66,0	31,0	3,0

Tableau LIV

Durée d'illumination: 0,6 s.

1/2	30,5	51,5	18,0
1/1	56,5	38,5	5,0
2/1	53,5	41,5	5,0

Tableau LV

Durée d'illumination: 0,8 s.

1/2	33,5	51,0	15,5
1/1	59,0	34,5	6,5
2/1	39,5	54,5	6,0

Tableau LVI

Durée d'illumination: 1,25 s.

1/2	39,5	49,5	11,0
1/1	61,5	36,0	2,5
2/1	33,0	60,0	7,0

Tableau LVII

Durée d'illumination: 1,65 s.

Les courbes ne sont déterminées que par trois points et la courbure que nous avons représentée n'est donc pas toujours rigoureuse.

a) faibles durées d'illumination

Pour les plus faibles durées d'illumination (inférieures à 0,6 s.), l'augmentation de la concentration en butane entraîne un accroissement des proportions en monochlorobutanes et une diminution de celles des dichlorobutanes. Certaines courbes représentatives des variations de ces derniers présentent un maximum. Nous pensons que celui-ci n'est qu'apparent. En effet, pour un rapport butane/chlore = 1/2, la polychloration, qui s'effectue au dépens des dichlorés, est plus importante. La proportion de ces derniers est donc plus basse qu'elle ne serait s'il n'y avait pas polychloration.

b) durées d'illumination plus élevées

Pour les durées supérieures à 0,6 s., les variations de composition semblent plus complexes : les proportions de monochlorés passent par un maximum et celles des dichlorés (à l'exception du dichloro-2,2 butane qui décroît constamment) passent par un minimum pour une valeur voisine de l'unité du rapport butane/chlore.

Discussion

Nous retrouvons, pour certaines conditions de chloration photochimique, des sens de variation déjà observés en chloration thermique (influence du rapport butane/chlore): pour les plus faibles durées d'illumination, lorsque le rapport butane/chlore augmente de 1/2 à 2/1, ainsi que pour les durées plus élevées lorsque le rapport butane/chlore augmente de 1/2 à 1/1, la proportion des monochlorés croît et celle des dichlorés décroît. Ceci paraît normal, mais les sens de variation que l'on observe, aux plus grandes durées d'illumination, lorsque le rapport butane/chlore augmente de 1/1 à 2/1 (diminution des monochlorés et augmentation des dichlorés à l'exception du dichloro-2,2 butane) ne peuvent être interprêtés par le mécanisme radicalaire en chaînes.

Pour ces dernières conditions, la formation de dichlorés par d'autres mécanismes semble confirmée par le fait que la proportion de dichloro-2,2 butane diminue, alors que celle des autres dichlorés augmente. Ceci paraît anormal, en effet, car le radical intermédiaire $CH_3 - \dot{C}(Cl) - CH_2 - CH_3$ est un des radicaux monochlorés les plus stables parmi ceux susceptibles de se former. On voit mal pourquoi sa formation serait défavorisée, par rapport à celle des autres radicaux, lorsqu'on agit sur le taux de chlore.

Cependant, le mécanisme bimoléculaire envisagé précédemment, ne peut convenir pour expliquer celà, puisqu'il devrait être favorisé d'une manière relative par l'augmentation du taux de chlore, ce qui n'est pas le cas ici.

CHAPITRE V

PARTIE ANALYTIQUE ET EXPERIMENTALE

I. Analyse des produits de réaction

Les déterminations qualitatives et quantitatives des produits de la réaction ont été effectuées par chromatographie en phase gazeuse. Cette méthode d'étude a nécessité un étalonnage préalable et, dans ce but, nous avons préparé les dérivés monochlorés et dichlorés du butane.

Pour l'analyse qualitative, il ne nous a pas semblé toujours nécessaire d'obtenir les produits préparés avec une très grande pureté, le repérage des pics pouvant se faire même en présence de certaines impuretés.

Par contre, pour la mise au point de l'analyse quantitative, nous n'avons utilisé que des produits chromatographiquement purs. Ils seront signalés ci-dessous.

A. Obtention des chlorobutanes

a) chloro-1 butane

Ce produit, disponible commercialement, a été lavé, séché et distillé deux fois :

Eb_{758} = 78 - 78,5°C	$Eb_{th.}$ = 78°C
n_{20} = 1,4017	$n_{20\ th.}$ = 1,4015

L'analyse chromatographique de ce produit a montré la présence d'environ 0,5 % de chloro-2 butane.

b) chloro-2 butane

Ce produit, également disponible commercialement, a subi les mêmes traitements que le précédent

Eb_{764} = 68,5 - 69°C $Eb_{th.}$ = 68°

n_{20} = 1,3962 $n_{20\ th.}$ = 1,3963

Le produit obtenu était chromatographiquement pur dans nos conditions analytiques.

c) dichloro-1,1 butane

Préparation (58) :

$$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CHO + PCl_5 \longrightarrow CH_3 - CH_2 - CH_2 - CHCl_2 + POCl_3$$

Eb_{763} = 114 - 116°C $Eb_{th.}$ = 113 - 115°C

n_{20} = 1,4353 $n_{20\ th.}$ = 1,4355

Le produit préparé dans les conditions indiquées par les auteurs, a été obtenu chromatographiquement pur dans nos conditions analytiques.

d) dichloro-2,2 butane

Préparation (59) :

$$CH_3 - CH_2 - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - CH_3 + PCl_5 \longrightarrow CH_3 - CH_2 - CCl_2 - CH_3 + POCl_3$$

Eb_{757} = 99 - 101,5°C $Eb_{th.}$ = 99 - 102°C

n_{20} = 1,4304 $n_{20\ th.}$ = 1,4306

Le produit a été obtenu chromatographiquement pur dans nos conditions analytiques.

e) dichloro-1,2 butane

Préparation (60) :

$$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2OH \xrightarrow[\text{chauffage}]{Al\ PO_4} CH_3 - CH_2 - CH = CH_2$$

$$CH_3 - CH_2 - CH = CH_2 + Cl_2 \longrightarrow CH_3 - CH_2 - CHCl - CH_2Cl$$

Eb_{756} = 121 - 123,5°C $Eb_{th.}$ = 121-122°

n_{20} = 1,4434 $n_{20\ th.}$ = 1,440

L'analyse chromatographique montre, après trois distillations, la présence de 15 % environ de dichloro-2,3 butane et de 10 % environ de dichloro-1,1 butane.

f) dichloro-1,3 butane

Préparation (61) :

$$CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_2-CH_2-OH + 2\ HCl \longrightarrow CH_3-CHCl-CH_2-CH_2Cl + 2\ H_2O$$

Eb_{756} = 131 - 134°C $Eb_{th.}$ = 134°C

n_{20} = 1,4447 $n_{20\ th.}$ = 1,4450

Ce produit a été obtenu chromatographiquement pur dans nos conditions analytiques.

g) dichloro-1,4 butane

Ce produit, disponible commercialement, a été lavé, séché et distillé deux fois.

Eb_{757} = 153,5 - 154,5°C $Eb_{th.}$ = 155°C

n_{20} = 1,4567 $n_{20\ th.}$ = 1,4566

Ce composé s'est révélé chromatographiquement pur dans nos conditions analytiques.

h) dichloro-2,3 butane

Préparation : Les essais de préparation à partir du butane diol-2,3

- avec HCl en présence de $ZnCl_2$
- avec $SOCl_2$
- avec HCl en tube scellé

n'ont pas conduit à la formation du produit attendu.

Nous avons alors utilisé la méthode de MEYER (62) reprise par KAHOVEC (63), consistant à faire réagir $SbCl_5$ sur le chloro-1 butane.

Après distillation des produits de réaction, nous avons obtenu une fraction (Eb = 114-118°C) comprenant 55 % environ de dichloro-2,3 butane, 40 % de dichloro-1,1 butane et 5 % de dichloro-1,2 butane (analyse par chromatographie).

Il est intéressant de noter au passage que le pentachlorure d'antimoine est susceptible de déplacer l'atome de chlore déjà fixé dans le chloro-1 butane et conduit ainsi à un dérivé dichloré dont l'obtention paraît anormale par rapport à la chloration directe. Ceci est probablement dû au réarrangement du carbocation qui se forme intermédiairement, le carbocation secondaire étant plus stable que le primaire.

B. Séparation chromatographique du mélange des dérivés chlorés

Nous avons essayé de séparer le mélange des deux dérivés monochlorés et des six dérivés dichlorés du butane à différentes températures et pour différents débits, sur les phases stationnaires suivantes:

- sébacate de diéthyl-2 hexyle
- polyéthylène glycol 1500
- phtalate de diisodécyle
- éther dibenzylique
- graisse de silicone

La meilleure séparation, en un temps relativement court, a été obtenue dans les conditions suivantes, que nous avons conservées pour toutes les analyses ultérieures :

- phase stationnaire : phtalate de diisodécyle déposé sur célite (préparée par la Société Perkin-Elmer)
- longueur de colonne : 2 m.

- diamètre intérieur de la colonne : 3,2 mm (1/8 inch)
- température de la chambre : 80°C
- gaz entraîneur : hydrogène
- débit gazeux : 2 l/h.

Ces conditions permettent une bonne séparation des deux dérivés monochlorés et des six dérivés dichlorés (Fig. 1). L'appareil étant en ordre de marche, la durée d'une analyse est de 35 mn. environ, en absence de dérivés trichlorés. En présence de dérivés trichlorés, la durée de l'analyse peut atteindre 2 heures dans certains cas.

Les analyses ont été faites sur "Fractomètre 116" de la Société Perkin-Elmer (Détecteur: catharomètre équipé de thermistances) ou sur "Fractovap" de la Société Carlo Erba (même type de détecteur que le précédent).

C. Déterminations qualitatives

En ce qui concerne les dérivés chlorés du butane, l'identification des pics chromatographiques a été réalisée :

- d'une part en comparant les temps de retention absolus des pics du mélange à ceux de chaque dérivé chloré, chromatographiés séparément dans les mêmes conditions

- d'autre part en ajoutant au mélange de tous les dérivés chlorés l'un de ses constituants afin de répérer le pic dont la hauteur augmente et en répétant l'opération pour chaque constituant. Ces opérations ont été réalisées sur deux phases stationnaires différentes, afin de diminuer la probabilité d'erreur.

Nous avons, en outre, déterminé les rétentions relatives par rapport à l'octane (R/n C_8) sur ces deux phases stationnaires (phtalate de diisodécyle et polyéthylène glycol 1500).

Pour chaque composé, nous avons effectué au moins trois essais et les écarts observés par rapport à la moyenne des résultats n'excédaient jamais $\pm$ 1,5 % (inférieurs à $\pm$ 1 % pour les rétentions relatives supérieures à l'unité).

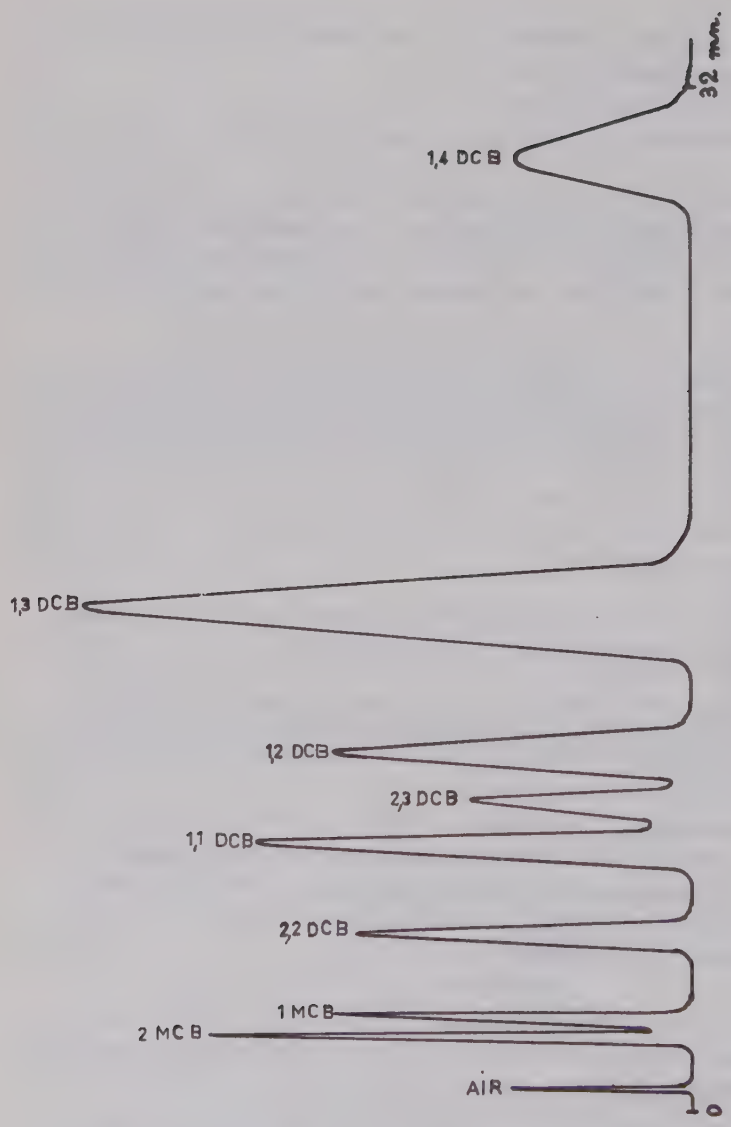


FIGURE 1

CHROMATOGRAMME D'UN MELANGE DE DERIVES MONOCHLORES
ET DICHLORES DU BUTANE NORMAL

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau LVIII ci-dessous :

Composé	Phtalate de diisodécyle R/nC_8	Polyéthylène glycol 1500 R/nC_8
Chloro-2 butane	0,34	1,00
Chloro-1 butane	0,47	1,49
Dichloro-2,2 butane	1,00	3,33
Dichloro-1,1 butane	1,48	5,26
Dichloro-2,3 butane	1,69	6,44
Dichloro-1,2 butane	1,98	9,15
Dichloro-1,3 butane	2,64	12,4
Dichloro-1,4 butane	5,15	29,4

TABLEAU LVIII

Rétentions relatives des dérivés monochlorés et dichlorés du butane

D. Déterminations quantitatives

Les déterminations quantitatives ont été faites par la méthode dite de "normalisation interne".

Cette méthode permet de déterminer directement la proportion d'un constituant dans un mélange, en rapportant l'aire du pic qui lui correspond à la somme des aires de tous les pics présents. Pour améliorer la précision des résultats, il convient en général d'affecter les aires d'un facteur correctif, déterminé expérimentalement.

Certains auteurs indiquent que les proportions ainsi déterminées correspondent aux pourcentages en masse (64, 65, 66), d'autres (67) aux pourcentages en moles, d'autres enfin indiquent la nécessité d'un étalonnage préalable (68 à 73).

L'étalonnage peut être absolu ou relatif à un étalon affecté du facteur 1,000 par définition. C'est cette dernière méthode que nous

avons utilisée et qui nous a conduit à définir deux facteurs de correction :

a) f_{mi} = facteur de correction permettant le calcul des pourcentages en moles

b) f_{pi} = facteur de correction permettant le calcul des pourcentages en masses

$$f_{mi} = \frac{A_E}{A_i} \cdot \frac{n_i}{n_E}$$

$$f_{pi} = \frac{A_E}{A_i} \cdot \frac{m_i}{m_E}$$

A_E , A_i = aires des pics correspondant respectivement à l'étalon E et à la substance i

n_E , n_i = nombre de moles de l'étalon E et du composé i respectivement

m_E , m_i = masses de l'étalon E et du composé i respectivement.

Le passage des facteurs de correction molaires à ceux en masses se fera aisément par la relation

$$f_{mi} = f_{pi} \cdot \frac{m_E}{n_E} \cdot \frac{n_i}{m_i} = f_{pi} \cdot \frac{M_E}{M_i}$$

M_E , M_i = masses moléculaires de l'étalon E et du composé i respectivement.

Nous avons choisi pour étalon le chloro-2 butane, composé toujours présent dans les mélanges analysés, et par rapport auquel nous avons déterminé les facteurs correctifs des autres composants des mélanges.

La proportion des différents composants des mélanges a été, pour chaque essai, déterminée en pourcentages molaires par la relation

$$i\ \% = 100\ \frac{Ai \cdot f_{mi}}{\sum_{i} Ai \cdot f_{mi}}$$

Les facteurs de correction f_{mi} ont été déterminés de la manière suivante : après vérification de la linéarité de réponse de l'enregistreur d'une part et du détecteur d'autre part, dans le domaine des concentrations utilisées, nous avons déterminé expérimentalement, pour les différentes substances, les facteurs de correction en masse f_{pi} par rapport au chloro-2 butane. Pour cela, nous avons préparé par pesée, pour chaque composé, au moins cinq mélanges binaires (chloro-2 butane + composé i) et déterminé expérimentalement f_{pi}. La moyenne des cinq résultats obtenus pour chaque composé a été adoptée pour valeur de f_{pi}. Les écarts observés par rapport aux moyennes n'excèdent jamais $\pm$ 2 %.

A partir de ces facteurs f_{pi}, nous avons calculé, par la relation indiquée ci-dessus, les facteurs f_{mi} correspondants.

Les déterminations de facteurs correctifs ont été réalisées dans les conditions suivantes :

Appareil : "Fractovap", Modèle B, de la Société Carlo Erba

Détecteurs : Catharomètre équipé de thermistances

Phase stationnaire : phtalate de diisodécyle déposé sur célité (préparée par la Société Perkin-Elmer)

Gaz entraîneur : hydrogène

Débit gazeux : 110 ml/mn

Température du détecteur : 100°C

Température de la colonne : 100°C

Longueur de la colonne : 2 m

Diamètre intérieur de la colonne : 4,7 mm.

Il convient cependant de noter que, pour une même phase stationnaire, les facteurs correctifs ne sont pas affectés par un changement de débit ou de température.

L'aire des pics a été déterminée en effectuant le produit de leur hauteur par leur largeur à mi-hauteur.

Les valeurs obtenues sont données dans le tableau LIX ci-dessous.

Composés	f_{pi}	f_{mi}
Chloro-2 butane	1,00	1,00
Chloro-1 butane	0,98	0,98
Dichloro-2,2 butane	1,21	0,88
Dichloro-1,1 butane	1,17	0,85
Dichloro-2,3 butane	1,23	0,89
Dichloro-1,2 butane	1,23	0,89
Dichloro-1,3 butane	1,18	0,86
Dichloro-1,4 butane	1,14	0,83

TABLEAU LIX

Facteurs de correction massiques et molaires des mono et dichlorobutanes

Un exemple d'application de ces facteurs à l'analyse quantitative par chromatographie d'un mélange préparé par pesée, est donné dans le tableau LX ci-dessous. Pour ces essais, nous n'avons utilisé que des substances obtenues chromatographiquement pures :

Composés	Masses % théor.	Moles % théor.	A_i %	Masses % calc.	Moles % calc.
Chloro-2 butane	39,70	43,00	40,90	39,45	42,85
Chloro-1 butane	31,50	34,10	33,55	31,80	34,45
Dichloro-1,1 butane	12,05	9,50	10,65	12,00	9,50
Dichloro-1,3 butane	9,65	7,65	8,55	9,75	7,70
Dichloro-1,4 butane	7,10	5,75	6,35	7,00	5,50

TABLEAU LX

Exemple d'analyse quantitative par chromatographie d'un mélange préparé par pesée

II. Dispositif expérimental pour la chloration thermique en phase gazeuse

Nous avons réalisé un montage initial que nous avons progressivement modifié et amélioré, notamment en ce qui concerne le système de chauffage du tube réactionnel. Le four utilisé primitivement était un four à enroulement qui assurait le chauffage par l'intermédiaire d'une gaine d'air. Ce mode de chauffage nous a permis de constater des gradients de température dans la gaine d'air, pouvant atteindre 100°C, ce qui suppose une élévation de température bien plus grande à l'intérieur du tube réactionnel. Ceci était dû à une mauvaise évacuation des calories libérées par l'exothermicité de la réaction. Nous avons alors imaginé et fait réaliser un four qui nous a permis de contrôler la température de façon plus satisfaisante.

A. Système de chauffage du tube réactionnel (Fig. 2)

Un cylindre d'aluminium massif de 60 cm de longueur et 10 cm de diamètre est coupé selon un plan passant par son axe.

Une cavité cylindrique A, coaxiale au cylindre, est destinée à recevoir le tube réactionnel; elle doit être calibrée de façon que le tube soit en contact par toute sa surface avec le métal. Des couples thermoélectriques fer-constantan B sont placés à intervalles de 10 cm (5 couples au total) dans des petits logements prévus à cet effet, de manière telle que les soudures soient en contact direct avec la paroi du tube réactionnel. Ils permettent, à chaque instant, de mesurer ou de contrôler la température en différents points de la paroi extérieure du tube. Ces couples sont en effet reliés à un pyromètre de mesure C par l'intermédiaire d'un contacteur à plusieurs positions D, à l'exception du couple central E qui est relié à un thermorégulateur modulé "Pyrectron" F (de la Société Coreci), lequel commande automatiquement l'alimentation des résistances de chauffage G. Celles-ci, au nombre de six (trois par demi-cylindre) sont rectilignes et traversent longitudinalement le four. Chaque résistance ayant une puissance de 100 Watts, la puissance de chauffe ainsi disponible est de 600 watts et permet d'atteindre la température de 400°C en 1 heure environ.

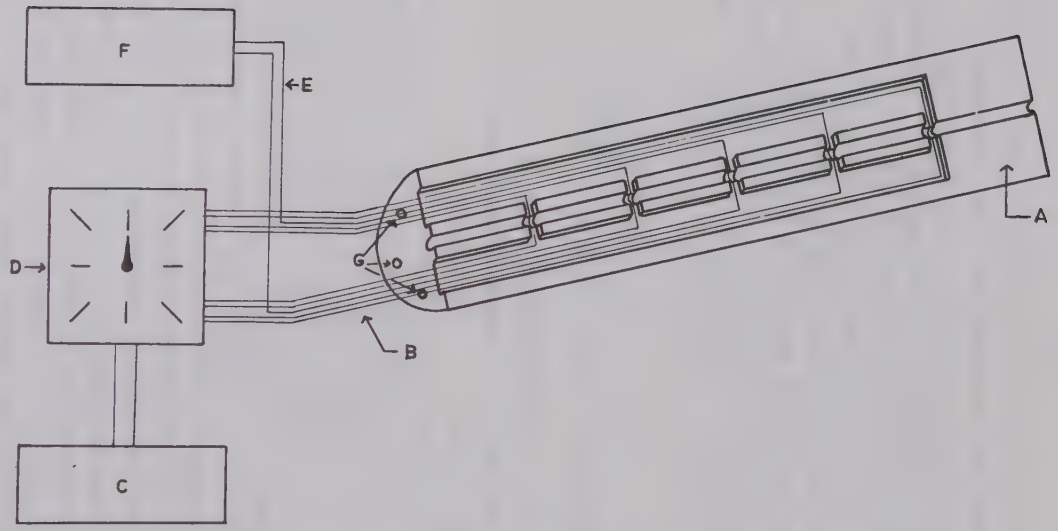


FIGURE 2

SCHEMA DU SYSTEME DE CHAUFFAGE DU TUBE REACTIONNEL
EN CHLORATION THERMIQUE

Grâce à l'inertie de la masse métallique, qui assure un meilleur échange de calories, la température à l'extérieur du tube réactionnel est bien définie et constante à ± 2°C. Cependant, comme nous l'avons vu par les courbes de température, ce mode de chauffage n'élimine pas les élévations de température à l'intérieur du réacteur.

B. Fonctionnement de l'appareil de chloration thermique (Fig. 3)

Un courant de chlore (A), désséché par passage dans un flacon laveur à acide sulfurique concentré (B), est envoyé au bas d'une colonne de mélange (C) après avoir traversé un débitmètre rotamétrique (D). Pour amortir les variations de pression créées par les bulles du flacon laveur, variations qui se répercutent sur le flotteur du rotamètre sous forme d'oscillations et rendent les mesures imprécises, nous avons intercalé entre le flacon laveur et le débitmètre un réservoir (E) de grand volume (10 litres) qui amortit les oscillations.

Le courant de butane (F) rejoint celui de chlore au bas de la colonne de mélange, son débit ayant été préalablement mesuré par la traversée d'un rotamètre (G). Pour protéger le flotteur (en alliage à base d'aluminium) de ce débitmètre des retours possibles de chlore, nous avons intercalé entre ce dernier et la colonne de mélange d'une part, un tube (H) contenant de la chaux sodée, et d'autre part une valve à gaz (I).

La colonne de mélange permet d'obtenir un mélange gazeux homogène de chlore et de butane. Elle est constituée par un tube de verre de 75 cm de longueur et 3 cm de diamètre intérieur, rempli de petits anneaux de verre. Une circulation extérieure d'eau permet d'éviter des échauffements locaux possibles du mélange dans cette colonne. La paroi extérieure est en outre recouverte de peinture noire pour éviter tout effet photochimique éventuel (dû par exemple à l'éclairage ambiant) avant l'admission du mélange dans le tube à réaction.

Le mélange gazeux est ensuite admis dans la zone réactionnelle, constituée par un tube "Pyrex" de 9 mm de diamètre intérieur (J) et chauffé sur une longueur de 60 cm par le four précédemment décrit (K). Le volume réactionnel que nous avons donc pris en considération est d'environ 38,2 cm^3.

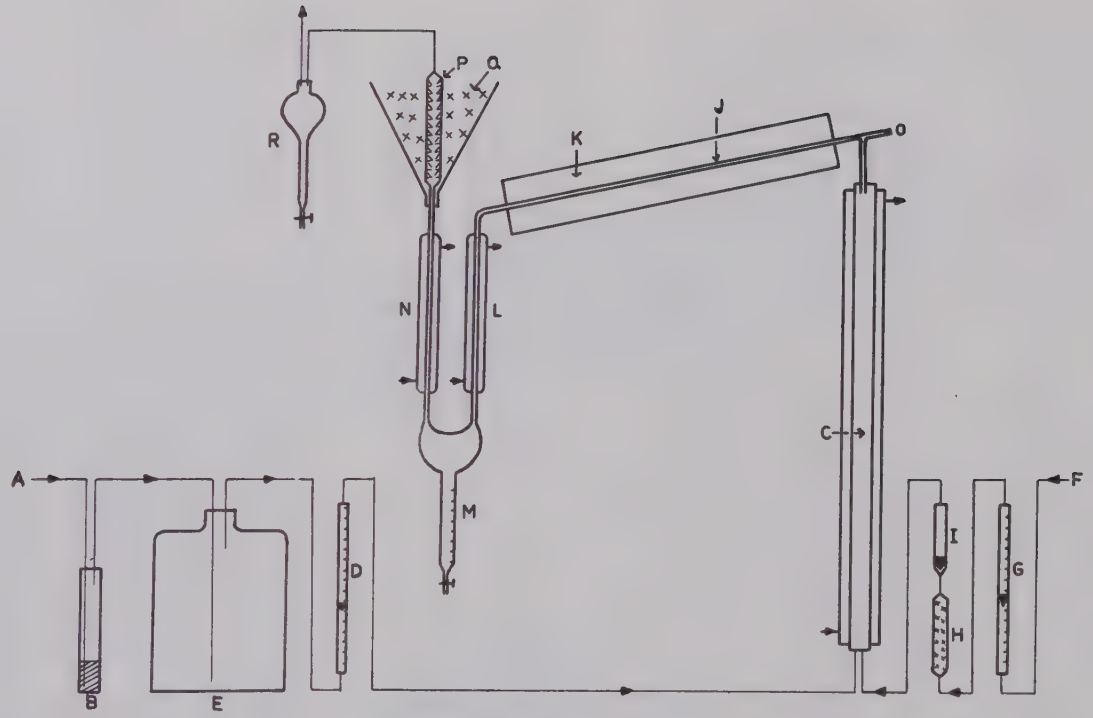


FIGURE 3

SCHEMA DE FONCTIONNEMENT DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL UTILISE
POUR LA CHLORATION THERMIQUE DU BUTANE NORMAL

Les produits de la réaction sont condensés, à la sortie du tube, par un condenseur droit descendant (L) (remplacé ultérieurement par un condenseur à spirales qui s'est avéré plus efficace) et recueillis dans une ampoule graduée (M). Un condenseur ascendant droit (N) surmonté d'une colonne Vigreux (P) baignant dans la glace fondante (Q) assurent une condensation complète des produits susceptibles d'être entraînés par les gaz en excès ou incomplètement condensés par le premier réfrigérant.

Une ampoule vide (R) placée juste avant le tube d'évacuation des gaz, permet de contrôler l'absence de produits liquides dans les gaz évacués.

L'ensemble du montage est placé sous une hotte et protégé autant que possible de la lumière par l'utilisation de rideaux noirs.

Pour les essais en présence de diluant, nous avons utilisé de l'azote "R" encore débarrassé de son oxygène par passage dans deux colonnes remplies d'oxyde cuivreux déposé sur Kieselguhr aggloméré en grains (74), séché ensuite par barbotage dans l'acide sulfurique concentré, puis par passage successivement dans des colonnes de potasse caustique et de chlorure de calcium. Le courant d'azote est alors introduit à la base de la colonne mélangeuse, son débit ayant été préalablement mesuré à l'aide d'un rotamètre (ce circuit n'est pas représenté sur la figure 3).

III. Dispositif expérimental pour la chloration photochimique (Fig. 4)

Pour la chloration photochimique, nous avons remplacé le tube réactionnel (J) et le four (K) de la figure 3 par l'ensemble représenté sur la figure 4.

Le mélange gazeux provenant de la colonne (C) est admis dans une petite chambre cylindrique d'axe horizontal, par une tubulure reliée à sa surface latérale. Le cylindre a un diamètre intérieur de 3,4 cm et une hauteur de 1,8 cm soit un volume de 16,3 cm^3 environ.

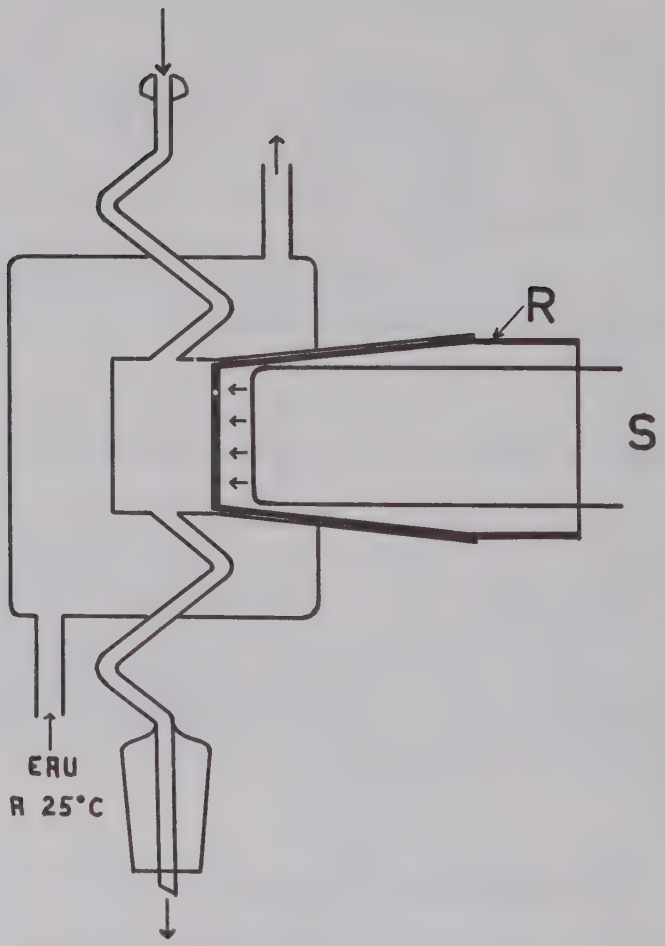


FIGURE 4

SCHEMA DE LA CHAMBRE REACTIONNELLE UTILISEE POUR LA CHLORATION PHOTOCHIMIQUE

L'une des bases de ce cylindre est constituée par une plaque de quartz optique, portée par un rodage mâle R, à l'intérieur duquel se trouve la fenêtre d'une source lumineuse S (lampe à vapeur de mercure "Gallois") dont le faisceau est dirigé horizontalement. Les tubulures d'arrivée et de départ du mélange réactionnel ont la forme d'une ligne brisée pour éviter les reflexions parasites susceptibles d'initier ou de continuer la réaction hors de la chambre. Cette dernière est, en outre, entourée d'une gaine à l'intérieur de laquelle circule de l'eau maintenue à 25°C.

IV. Variables expérimentales

A. Température

a) Chloration thermique

Contre la paroi extérieure du tube réactionnel, la température est définie à 2°C près, si l'on considère le point le plus chaud du tube; mais elle peut différer de 5°C environ entre la partie centrale du tube et les extrémités, surtout lorsque les débits sont grands.

Rappelons cependant que l'introduction d'un thermocouple à l'intérieur du tube nous a permis de constater des variations de température plus importantes, dues à l'exothermicité de la réaction.

b) Mesure de la température des gaz dans le réacteur

Par l'ouverture (O) du tube réactionnel (figure 3) on dispose le long de l'axe du tube une gaine de verre de 3 mm de diamètre extérieur, à l'intérieur de laquelle on fait glisser un thermocouple fer-constantan, sous gaine métallique souple, de diamètre extérieur 1 mm. La gaine de verre ainsi introduite dans le tube réduit le volume réactionnel de 4,25 cm^3.

Les mesures de température ont été effectuées à intervalles réguliers de 2 cm à partir de l'entrée du tube réactionnel et à intervalles de 1 ou 0,5 cm dans les zones où la variation de température est particulièrement rapide.

c) Chloration photochimique

Nous avons opéré à la seule température de 25°C. Nous pensons qu'en raison du volume assez réduit de la chambre, la température des gaz n'a pas subi de variations trop importantes, ce qui aurait pu être une conséquence de l'exothermicité de la réaction. De l'extérieur, nous n'avons pas observé d'échauffement notable contre la paroi de quartz de la chambre.

B. Rapports butane/chlore

Les rapports butane/chlore étudiés ont été réalisés en formant les rapports de débits correspondants, ces débits étant mesurés à la température ambiante à l'aide de rotamètres.

Remarque I - L'influence de la dilution par l'azote a été étudiée pour la seule valeur 1 du rapport butane/chlore. Elle a été réalisée en introduisant de l'azote dans le mélange chlore-butane, de façon à ce que le volume partiel du diluant représente les valeurs de dilution indiquées au cours de l'exposé. Ces valeurs sont variables selon les essais, mais nous avons toujours réalisé les suivantes :

0 % ; 33,3 % ; 50 % ; 60 % ; 66,7 %

Remarque II - La chloration photochimique n'a été réalisée que pour les seules valeurs 1/2 - 1/1 - 2/1 du rapport butane/chlore. Pour les valeurs de ce rapport inférieures à 0,5 , la réaction est explosive avec libération de carbone. Pour les valeurs de ce rapport supérieures à 2, la réaction ne s'initie pas toujours dans nos conditions expérimentales.

D'autre part, l'introduction d'azote, même en très petite proportion (inférieure à 1 %), entraîne un arrêt immédiat de la réaction, quelles que soient les conditions. Nous n'avons pas pu donner d'interprétation à ce phénomène.

C. Durées de contact ou d'illumination

Les durées de contact ou d'illumination sont conditionnées par le débit total du mélange gazeux admis dans le tube. Plus le débit est grand, plus la vitesse de passage des gaz sera grande et plus la durée de contact sera faible.

Deux manières d'exprimer les vitesses de passage sont utilisées :

1) la durée de contact, c'est-à-dire le temps pendant lequel une unité de volume du mélange gazeux est soumis à l'action thermique ou photochimique.

2) la vitesse d'écoulement (en anglais "space velocity") qui représente le volume de gaz traversant l'unité de volume de la zone réactionnelle pendant le temps unité.

Nous avons choisi la première définition pour exprimer les variations de débits sous forme de "durée de contact ou d'illumination". Ces dernières ont été déterminées de la manière suivante :

a) Chloration thermique

En négligeant les erreurs dues à la diffusion et aux tourbillons, mais en tenant compte de la dilatation thermique des gaz

$$t_s = \frac{4.10^4}{(273 + \theta)\cdot D}$$

t_s = durée de contact en secondes

θ = température en °C

D = débit total en l/h à 20°C.

En effet

$$t = \frac{V}{d}$$

V = volume du réacteur en cm^3 à la température θ

Nous avons négligé la dilatation du verre et conservé la valeur de V à 20°C soit environ 34 cm^3.

d = débit total en cm^3/s à la température θ

$$d = \frac{D \cdot 10^3}{3600} \cdot \frac{273 + \theta}{293}$$

Nous avons supposé que l'erreur sur les durées de contact ainsi déterminées pouvait atteindre 10 % environ et les valeurs obtenues par calcul ont été arrondies en conséquence.

b) Chloration photochimique

Nous avons négligé la dilatation des gaz due au passage de la température de mesure (température ambiante) à la température de réaction (25°C ou plus s'il y a léger échauffement). De plus nous avons négligé les erreurs dues à la diffusion et aux tourbillons, bien que celles-ci soient probablement plus importantes en chloration photochimique qu'en chloration thermique, à cause de la forme non linéaire de la chambre réactionnelle.

Le volume de la chambre réactionnelle étant de 16,3 cm^3 environ, les durées d'illumination sont données par la relation

$$t = \frac{59}{D}$$

Nous admettons que l'erreur sur les valeurs ainsi déterminées peut atteindre 10 à 15 %.

V. Réalisation des essais

L'appareil étant stabilisé à la température voulue, on fait circuler les gaz à leur débit respectif désiré en prenant soin de commencer par faire circuler d'abord le gaz butane. Ceci permet d'éviter

des concentrations locales excessives en chlore, qui entraînent immédiatement des réactions explosives, destructrices du butane.

Lorsque la réaction a atteint son régime stable dans les conditions opératoires étudiées, on vide l'ampoule (M) et on recueille 3 cm^3 d'échantillon liquide. Cet échantillon est prélevé de suite après sa formation, lavé par un solution de carbonate de sodium à 10 % (pour éliminer HCl dissous), rincé à l'eau distillé, décanté et séché sur chlorure de calcium, puis chromatographié.

VI. Origine des produits de départ

Butane : Phillips Petroleum Co (U.S.A.) "Normal Butane - Instrument Grade" - Pureté 99,5 %

Chlore : Potasse et Produits Chimiques de Thann

Azote : Air Liquide - Azote "R".

VII. Reproductivité des essais

Les erreurs expérimentales venant s'ajouter aux erreurs de déterminations quantitatives, par chromatographie en phase gazeuse (que nous avons estimées à 5 %), les taux déterminés peuvent varier jusqu'à 10 % de leur valeur dans les cas les plus défavorables (surtout pour les composés présents en très faibles proportions, pour lesquels l'erreur relative est parfois même supérieure). Ces erreurs qui semblent grandes, influent en réalité peu sur la valeur absolue des pourcentages, mais expliquent que certains points soient légèrement en dehors des courbes qu'ils ont servi à tracer.

Signalons en outre que la plupart des résultats obtenus dans la première partie de la chloration thermique, ont été vérifiés par deux essais, généralement en bonne concordance aux erreurs expérimentales près.

CONCLUSIONS

Partant de deux réactifs purs, nous avons réalisé, au cours de ce travail, une étude systématique de l'influence des principales conditions expérimentales (température, durée de contact ou d'illumination, concentration en chlore) sur la composition des produits de la réaction du chlore sur le butane.

Certains de nos résultats nous ont conduit à étudier, en chloration thermique, l'influence sur la composition de la dilution par un gaz inerte (azote). Cette influence n'a jamais été mentionnée dans des travaux antérieurs sur l'halogénation des alcanes.

Nous avons constaté que la réaction, telle que nous l'avons étudiée, n'est jamais monovariante. En effet :

1) la réaction n'a pas pu être réalisée de façon isotherme, donc la température de réaction n'est pas définie avec précision. Cela a été montré, en chloration thermique, par des "courbes de température". En chloration photochimique, nous n'avons pas pu établir de courbes analogues et certaines variations, apparemment anormales, n'ont pas pu être justifiées. Elles sont peut-être dues à des durées de réaction différentes des durées d'illumination ou à des échauffements locaux que nous n'avons cependant pas pu déceler de l'extérieur.

2) les courbes de température nous aussi ont montré que la durée de réaction est mal connue. En chloration thermique, elle est, le plus souvent, bien inférieure à la durée de contact et dépend, non seulement du débit global, mais aussi des autres conditions expérimentales.

3) la valeur du rapport butane/chlore, bien que correctement définie à l'entrée du réacteur, est sans doute modifiée en cours de réaction: nous pensons, en effet, que le milieu réactionnel est hétérogène, d'une part à cause des réactions s'effectuant sur les parois,

d'autre part à cause des variations de concentration résultant des grandes vitesses de transformation en phase gazeuse.

Nous avons mis au point, avec PICHLER (57), une méthode d'établissement et d'interprétation des courbes de température. Elles donnent des informations originales en permettant de concrétiser les zones réactionnelles. Ainsi, par exemple, les variations de pente des tangentes à ces courbes donnent comparativement un aperçu des variations de vitesse de réaction, bien qu'aucune étude cinétique rigoureuse ne soit possible.

Elles nous permettent également de dire que les réactions, telles que nous les avons réalisées et telles qu'elles l'ont été par la plupart des auteurs de travaux antérieurs analogues, correspondent à des systèmes qui ne sont pas à l'équilibre. La dynamique de la réaction, qui dépend fortement de la forme et des dimensions du réacteur, conditionne la composition des produits réactionnels. En conséquence, nos résultats ne sont surtout valables que pour le dispositif expérimental utilisé.

Cela explique sans doute les nombreuses divergences de conclusions que nous avons relevées au cours de notre bibliographie. Le plus souvent, en effet, les réactions ont été étudiées de façon dynamique, mais dans des appareils différents.

Une étude statique a été réalisée dans nos laboratoires par SOMMER (3). Elle montre que l'évolution thermique en présence de $AlBr_3$, d'un mélange de dérivés bromés du butane, permet d'aboutir à un équilibre de composition constante, quelle que soit celle du mélange initial. Ce résultat est important, car il montre que la réaction réalisée dans des conditions dynamiques peut conduire à des proportions de dichlorés différentes de celles correspondant à l'équilibre.

Les mécanismes de réaction demeurent mal connus, en particulier ceux conduisant aux dérivés dichlorés et polychlorés, à cause de l'obligation dans laquelle nous nous trouvons de ne pouvoir effectuer qu'un contrôle thermodynamique de la réaction. Certains produits formés disparaissent en partie par réaction ultérieure, car nous sommes, en

effet, en présence de mélanges de huit composés au moins, six d'entre eux résultant essentiellement de transformations partielles des deux autres.

L'interprétation est rendue encore plus délicate lorsqu'il apparaît des produits ayant un degré de chloration supérieur à deux, puisqu'alors des dichlorés disparaissent par réaction.

Nos résultats semblent confirmer l'existence des deux mécanismes généralement admis (substitution progressive par réactions radicalaires en chaine et déshydrochloration suivie d'addition sur l'oléfine formée). Le second ne peut cependant être considéré que si la température est suffisante pour qu'une déshydrochloration puisse se faire et ne permet d'expliciter que certaines variations des deux dérivés dichlorés vicinaux seulement.

Ces deux mécanismes peuvent se superposer et il est difficile de déterminer la contribution exacte de chacun d'eux à la composition finale, d'autant plus que les espèces intermédiaires peuvent évoluer avant de réagir. L'existence d'autres mécanismes est aussi possible : certains résultats n'ont pu être interprétés à l'aide de ces deux mécanismes seulement.

Au cours de ce travail, nous avons obtenu les résultats essentiels suivants :

1) en chloration thermique, la variation de la température du réacteur entre 210 et 390°C n'a qu'une faible influence sur la composition. En chloration photochimique, nous n'avons pas étudié l'influence de la température.

2) l'augmentation du débit total favorise généralement la dichloration en chloration thermique, et conduit même, pour les grandes vitesses de passage, à la formation d'une proportion non négligeable de dérivés polychlorés. Cela est vrai également si l'augmentation de débit est réalisée par addition d'azote.

En chloration photochimique, les sens de variation en fonction du débit diffèrent selon que l'on opère en présence d'excès de chlore ou de butane. Pour des proportions égales des deux réactifs, on note des différences selon le domaine de variation de débit.

3) l'augmentation de la concentration en chlore favorise généralement la dichloration (et la polychloration lorsque le chlore est en excès). Cependant, de nombreuses variations particulières ont été relevées, surtout pour les basses températures de réacteur en chloration thermique (dérivés dichlorés vicinaux p. ex.) et pour les grandes durées d'illumination en chloration photochimique.

4) en chloration thermique, la présence d'une proportion croissante d'azote entraîne une augmentation de la proportion des dichlorés. Nous avons noté que les effets résultant de l'augmentation de la dilution d'une part et de la vitesse de passage d'autre part, sont additifs et conduisent à l'obtention d'une proportion élevée de dérivés dichlorés et polychlorés.

Les conclusions essentielles rappelées ci-dessus, ainsi que celles plus particulières signalées au cours de l'exposé des résultats, peuvent encore être complétées par les observations suivantes:

a) Nous n'avons jamais obtenu de produits d'isomérisation du squelette carboné au cours de nos essais. Ceci confirme la règle 1 de HASS et Mc BEE (11). Les seuls cas où un doute est possible sont relatifs aux essais réalisés en présence d'un fort excès de chlore, où il se forme un grand nombre de produits nouveaux dont beaucoup n'ont pas été identifiés. Mais ces conditions sont celles pour lesquelles on peut s'attendre à une chloration profonde et des réactions destructives du chlore.

b) Nous constatons qu'il se forme toujours plus de chloro-2 butane que de chloro-1 butane. Bien qu'une fraction inconnue de chacun de ces composés disparaisse par chloration ultérieure à leur formation, ceci confirme le fait bien connu que la réactivité des atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone secondaires est supérieure à celle des atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone primaires.

c) En chloration thermique, les proportions de dichloro-2,3 butane et de dichloro-1,2 butane que l'on obtient sont, le plus souvent, assez faibles. Le mécanisme de dichloration par passage intermédiaire par un éthylénique est donc généralement peu important, sauf pour quelques conditions déjà indiquées.

Il n'en est pas de même en chloration photochimique où les proportions de dérivés dichlorés vicinaux sont parfois assez importantes. Cela ne semble pas pouvoir être expliqué à l'aide du mécanisme cité ci-dessus, car la température à laquelle les réactions correspondantes ont été réalisées est, à notre avis, trop basse pour permettre la déshydrochloration.

d) Dans tous les cas, le dérivé dichloré qui se forme en proportion maximum est le dichloro-1,3 butane.

e) Nous avons constaté que la substitution à partir des monochlorobutanes se fait mieux sur l'atome de carbone portant déjà un atome de chlore que sur les atomes de carbone adjacents. Quelques exceptions peuvent être notées en chloration photochimique.

En conclusion, l'étude de l'influence des variables expérimentales sur l'orientation de la substitution, lors de l'halogénation thermique ou photochimique des alcanes, est rendue très complexe essentiellement en raison des difficultés auxquelles on se heurte pour la maîtrise de ces variables et de la forte dépendance de la nature du réacteur utilisé.

Nous n'avons jamais pu orienter la réaction de façon à obtenir sélectivement l'un ou l'autre des composés. Cependant, nos résultats ont contribué à la détermination des conditions les meilleures pour l'obtention de proportions élevées de dichlorés. Ces conditions, associées aux résultats de PICHLER, SOMMER et HINDERMANN, permettent, après isomérisation catalytique en solution d'un mélange quelconque de dérivés dichlorés du butane, d'obtenir sélectivement du dichloro-1,3 butane (75).

Nous pensons que l'intérêt de ce travail réside surtout dans l'étude systématique de la réaction, réalisée par un grand nombre d'essais dans différentes conditions, et qui ne pouvait être entreprise qu'à la condition de disposer d'une méthode d'analyse rapide et précise comme la chromatographie en phase gazeuse.

Ce travail fait partie d'une étude d'ensemble poursuivie dans nos laboratoires sur l'halogénation des alcanes, car d'autres investiga-

tions sont nécessaires pour clarifier les lois et les mécanismes qui gouvernent ces réactions. Leur connaissance permettra de mieux contrôler ces réactions et de conduire à nouvelles méthodes de préparation de dérivés halogénés à partir du pétrole ou du gaz naturel. Ces dérivés sont des intermédiaires intéressants pour la synthèse organique, l'halogène étant facilement remplaçable par d'autres groupements fonctionnels.

BIBLIOGRAPHIE

(1) A. PICHLER, Chloration en phase gazeuse du butane normal: Influence de quelques initiateurs ou inhibiteurs. Thèses, Université de Strasbourg, 14 décembre 1964.

(2) J.P. HINDERMANN, Chloration catalytique du butane. Thèse de 3ème Cycle, Strasbourg, 1967.

(3) J. SOMMER, Isomérisation et réarrangement de dérivés halogénés du butane. Thèses, Université de Strasbourg, 18 février 1964.

(4) C. ELLIS, Chemistry of Petroleum Derivatives, 1934, 686.

(5) H.B. HASS, E.T. Mc BEE, Ind. Engng. Chem., 1941, 33, 137.

(6) I. NELLES, Angew. Chem., 1941, 54, 77.

(7) L.S. SOLODAR', V.V. MARKIN, Usp. Khim., 1947, 16, 61.

(8) Z.S. SMOYLAN, P.S. PYRYALOVA, N.A. KURDYUMOVA, Rus. Chem. Rev., (Usp. Khim.), 29, 11.

(9) R.N. PEASE, G.F. WALZ, J. amer. chem. Soc., 1931, 53, 3728.

(10) W.E. VAUGHAN, F.F. RUST, J. org. Chem., 1940, 5, 449.

(11) H.B. HASS, E.T. Mc BEE, P. WEBER, Ind. Engng. Chem., 1935, 27,1190 et 1936, 28, 333.

(12) H.B. HASS, E.T. Mc BEE, L.F. HATCH, Ind. Engng. Chem.,1937,29,1335.

(13) S. YUSTER, L.H. REYERSON, J. phys. Chem., 1935, 39, 859 et 1111.

(14) P.H. GROGGINS, "Unit processes in organic synthesis", 2ème éd., New-York, 1938.

(15) M.R. LANE, J.W. LINETT, H.G. OSWIN, Proc. Roy. Soc., 1953, A, 216, 361.

(16) A.S. BRATOLYUBOV, Rus. Chem. Rev., (Usp. Khim.), 1961, 30, 602.

(17) L.T. JONES, I.R. BATES, J. amer. chem. Soc., 1934, 56, 2282.

(18) T.D. STEWART, B. WEIDENBAUM, J. amer. chem. Soc., 1935, 57, 1702.

(19) J.D. ROBERTS, M.C. CASERIO, Basic Principles of Organic Chemistry, Benjamin, 1964, 88.

(20) F. ASINGER, Chemie, 1944, 57, 140.

(21) G. CHAMBERS, A.R. UBBELOHDE, J. chem. Soc., 1955, 285.

(22) N.N. SEMENOV, Zh. Rus. fiz. Khim. Obshch., 1928, 60, 533.

(23) A. TRIFONOV, Zh. fiz. Khim., 1930, 1, 26.

(24) H. LUCAS, J. amer. chem. Soc., 1925, 47, 1462.

(25) A.A. MORTON, M.L. BROWN, M.E. HOLDEN, R.L. LETSINGER, E.E. MAGET, J. amer. chem. Soc., 1945, 67, 2224.

(26) A. BRUYLANTS, H. MAGRITTE, 31ème Compt. rend. congr. intern. Chim. Liège, Ind. Chim. Belge, 1958, I, 614.

(27) R.S. GALANINA, A.S. NEKRASOF, Ukrain. Khim. Zh., 1955, 21, 331.

(28) P.C. ANSON, P.S. FREDRICKS, J.M. TEDDER, J. chem. Soc., 1959, 918.

(29) L. HORNER, L. SCHLAFER, Ann. Chem., 1960, 635, 31.

(30) E.T. Mc BEE, H.B. HASS, Ind. Engng. Chem., 1947, 39, 305.

(31) B.A. KRENTSEL, N.A. POKOTILO, J. angew. Chem., (URSS),1951, 24, 727.

(32) A.W. TOPCHIEV, B.A. KRENTSEL, L.M. ANDREJEW, Ber. Akad. Wiss., (URSS), 1952, 85, 1409.

(33) F. ASINGER, Ber. 1959, 92, 3085.

(34) G. LANCHEC, Chim. et Ind., 1965, 93, 662 et 1965, 94, 46.

(35) R.H. EWELL, Unit. Processes in Organic Synthesis, Mc Graw-Hill, New-York, 1952, 191.

(36) W.E. VAUGHAN, F.F. RUST, J. org. Chem. 1940, 5, 472 et 1941, 6, 479.

(37) V.V. MARKOVNIKOV, Mutual Influence of Atoms in Organic Compounds, Kazan', 1869.

(38) D.V. TISHCHENKO, Zh. obshch. Khim., 1937, 7, 597.

(39) P.S. FREDRIKS, J.M. TEDDER, J. chem. Soc., 1960, 144.

(40) P.S. FREDRIKS, J.M. TEDDER, J. chem. Soc., 1961, 3520.

(41) A.B. ASH, H.C. BROWN, Rec. chem. Progr., 1948, 9, 81.

(42) H.C. BROWN, A.B. ASH, J. amer. chem. Soc., 1955, 77, 4019.

(43) P.S. FREDRIKS, J.M. TEDDER, Chem. and Ind., 1959, 490.

(44) The Merck Index, Seventh Ed., 1960, 237.

(45) B.P. DAILEY, W.A. FELDING, J. amer. chem. Soc., 1943, 65, 45.

(46) B. BLOURI, G. LANCHEC, P. RUMPF, Bull. Soc. chim., avril 1967,1442.

(47) V.A. NEKRASOVA, Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R., 1953, 88, 73.

(48) V.A. NEKRASOVA, Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R., 1953, 88, 475.

(49) R.S. GALANINA, Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R., 1953, 88, 983.

(50) R.S. GALANINA, A.S. NEKRASOF, Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R., 1955, 100, 701.

(51) F. ASINGER, G. GEISELER, K. SCHMIEDEL, Chem. Ber., 1959, 92, 3085.

(52) B.A. KRENTSEL, A.V. TOPCHIEV, D.E. IL'INA, Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R., 1956, 107, 89.

(53) S.S. NAMETKIN, A.G. SEREBRYANIKOVA, J. appl. Chem. (U.R.S.S.) 1936, 9, 1428.

(54) R.S. GALANINA, Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R., 1953, 91, 829.

(55) V.A. NEKRASOVA , Zh. obshch. Khim., 1958, 28, 1557.

(56) T.D. STEWART, K. DOD, G. STENMARK, J. amer. chem. Soc., 1937,59,1765.

(57) A. PICHLER, G. LEVY, Bull. Soc. chim., 1964, 2185.

(58) A.L. HENNE, M.W. RENOLL, H.M. LEICESTER, J. amer. chem. Soc., 1939, 61, 938.

(59) M. STOLL, A. ROUVE, Helv. chim. Acta, 1938, 21, 1542.

(60) M. de MONTMOLLIN, P. MATILE, Helv. chim. Acta, 1924, 7, 106.

(61) R.G. FARGHER, W.H. PERKIN, J.chem. Soc., 1914, 105, 1353.

(62) V. MEYER, F. MULLER, J. prakt. Chem., 1892, 46, 161.

(63) L. KAHOVEC, K.W.F. KOHLRAUSCH, Z. phys. Chem. (Leipzig), 1941,48,7.

(64) E.M. FREDRIKS, F.R. BROOKS, Anal. Chem., 1956, 28, 297.

(65) L.C. BROWNING, J.O. WATTS, Anal. Chem., 1957, 29, 24.

(66) L.J. NUNEZ, W.H. ARMSTRONG, H.W. GOGSWELL, Anal. Chem. 1957, 29,1164.

(67) H.H. HAUSDORFF, Vapour Phase Chromatography, Desty, Butterworths, Sci. Publ., Londres 1957, 377.

(68) M. DIMBAT, P.E. PORTER, F.H. STOSS, Anal. Chem., 1956, 28, 290.

(69) D.M. ROSIE, R.L. GROB, Anal. Chem., 1957, 29, 1263.

(70) H. PIETSCH, Erdöl u. Kohle, 1958, 11, 702.

(71) E.A. HINCKLE, S.E.J. JOHNSEN, Gas Chromatography, Coates, Noebels, Fagerson, Acedemic Press, New-York, 1958, 25.

(72) E. BAYER, Gaschromatographie, Springer Verlag, Berlin, 1959, 49.

(73) A.E. MESSNER, D.M. ROSIE, P.A. ARGABRIGHT, Anal. Chem.,1959, 31,230.

(74) G. BRAUER, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, I. Band, Zweite Auflage, F. Enke Verlag, Stuttgart, 1960, 412.

(75) A. MAILLARD, A. DELUZARCHE, M. BRINI, G. LEVY, A. PICHLER, J. SOMMER et J.P. HINDERMANN, Chloration des hydrocarbures et isomérisation sélective de dérivés chlorés, Brevet déposé sous le N° 8627 au Secrétariat Général de la Préfecture du Bas-Rhin le 31 mai 1966.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION 1

PARTIE THEORIQUE

CHAPITRE I

I. Généralités 3

II. Mécanismes de la chloration des hydrocarbures saturés 3
A - Initiation des chaînes 6
B - Rupture des chaînes 9
C - Mécanismes de dichloration 11

III. Cinétique de la chloration 13

CHAPITRE II - CARACTERISTIQUES GENERALES DE LA CHLORATION THERMIQUE DU BUTANE

I. a) Température du réacteur 21
b) Température des gaz dans le réacteur 21

II. a) Durée de contact dans le réacteur 22
b) Durée réactionnelle 22

III. Rapport molaire butane/chlore 23

IV. Produits de la réaction 24

V. Transformation des réactifs 24

CHAPITRE III - ETUDE DE LA CHLORATION THERMIQUE DU BUTANE

1ère partie : Chloration thermique du butane pour des rapports molaires butane/chlore supérieurs ou égaux à l'unité

A. Influence de la température 25

B. Influence de la durée de contact 44

C. Influence du rapport butane/chlore 59

D. Conclusions complémentaires

2ème partie : Chloration thermique du butane pour des rapports molaires butane/chlore inférieurs ou égaux à l'unité, en présence d'une proportion constante d'azote

A. Courbes de température 80

B. Influence de la température 82

C. Influence de la durée de contact 84

D. Influence du rapport butane/chlore 86

3ème partie : Chloration en présence d'un diluant en proportions variables

A. Influence de la durée de contact à dilution constante 90

B. Influence de la dilution à durée de contact constante 101

CHAPITRE IV - CHLORATION PHOTOCHIMIQUE

I. Généralités 111

II. Influence de la durée d'illumination 112

III. Influence du rapport butane/chlore 119

CHAPITRE V - PARTIE ANALYTIQUE ET EXPERIMENTALE

I. Analyse des produits de réaction 127

II. Dispositif expérimental pour la chloration thermique en phase gazeuse 137

III. Dispositif expérimental pour la chloration photochimique 141

IV. Variables expérimentales 143

V. Réalisation des essais 146

VI. Origine des produits de départ 147

VII. Reproductivité des essais 147

CONCLUSIONS 148

BIBLIOGRAPHIE 154

Propositions données par la Faculté
ou, éventuellement, seconde Thèse :

Morphologie et Théories de croissance des monocristaux de polyéthylène à partir de solutions diluées.

Strasbourg, le 3 Octobre 1967
Le Président du Jury,

A. MAILLARD

VU et permis d'imprimer

Strasbourg, le 3 Octobre 1967

Pour le Doyen
l'Assesseur

J. BRENET